



Étude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO₂: comportement des défauts ponctuels et gaz de fission

Emerson Vathonne

► To cite this version:

Emerson Vathonne. Étude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO₂: comportement des défauts ponctuels et gaz de fission. Physique [physics]. université d'Aix Marseille, 2014. Français. NNT: . tel-01169174

HAL Id: tel-01169174

<https://hal.science/tel-01169174>

Submitted on 28 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

ÉCOLE DOCTORALE 352 : PHYSIQUE ET SCIENCE DE LA MATIÈRE

FACULTÉ DES SCIENCES DE LUMINY

CEA/LABORATOIRE DES LOIS DE COMPORTEMENT DES COMBUSTIBLES

(DEN/DEC/SESC)

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences

Emerson VATHONNE

Étude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible
nucléaire UO_2 : comportement des défauts ponctuels et gaz de fission

Soutenue le 20 octobre 2014

Composition du jury :

Leon PETIT	Chercheur au Daresbury Laboratory	Rapporteur
Silke BIERMANN	Professeur à l'Ecole Polytechnique	Rapporteur
Jean-Paul CROCOMBETTE	Ingénieur de Recherche CEA	Examineur
Roland HAYN	Professeur à l'Université Aix-Marseille	Examineur
Guy TREGLIA	Directeur de Recherche CNRS	Directeur de thèse
Michel FREYSS	Ingénieur de Recherche CEA	Encadrant

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le département d'études des combustibles (DEC), le service d'étude et de simulation du combustible (SESC) ainsi que le projet MATAV pour le financement de cette thèse. Je tiens à remercier Virginie Basini, chef du Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles lors de mes deux premières années de thèse ainsi que Gérald Jomard qui a pris son relais lors de ma dernière année de thèse.

Je remercie Leon Petit et Silke Biermann d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse mais aussi Jean-Paul Crocombette et Roland Hayn d'avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse.

Je remercie Guy Tréglià qui a dirigé cette thèse pendant ces trois années.

Je tiens à remercier mes encadrants de thèse Michel Freyss et Marjorie Bertolus. Merci Michel pour tout ce que tu as fait pour que ma thèse se déroule le mieux possible. Merci Marjorie pour tous tes conseils pour les différentes études que j'ai menées lors de cette thèse.

Je remercie l'ensemble des personnes du laboratoire des lois de comportement des combustibles qui m'ont bien accueillis pendant mon stage et ma thèse. Je tiens à remercier particulièrement les personnes du LLCC avec qui j'ai travaillé :

- Philippe Martin et René Bés pour l'aide qu'ils m'ont apportée concernant l'étude sur l'incorporation du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium.

- Philippe Garcia et Elizabetta Pizzi pour l'aide qu'ils m'ont apportée sur l'étude de l'oxydation du dioxyde d'uranium ainsi que les défauts chargés.

- Lionel Desgranges pour les discussions sur le défaut magnéti.

- Catherine Sabathier pour les discussions sur la diffusion du krypton dans UO_2 .

Je remercie Boris Dorado de m'avoir aidé lors de mon stage et au début de ma thèse.

Je remercie Valérie Brenner et son stagiaire pour les résultats qu'ils m'ont fourni, ce qui m'a permis d'analyser de façon plus précise mes résultats.

Merci à David Andersson et Chris Stanek du Los Alamos National Laboratory pour toutes les discussions sur la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium.

Je remercie chaleureusement Bernard Amadon qui m'a aidé tout au long de cette thèse pour les calculs avec la méthode DMFT ainsi que pour les différentes discussions sur ce sujet.

Merci à tous les stagiaires qui étaient présent lors de mes six mois de stage et plus particulièrement Adwait Kulkarni et Michael Cooper. Un grand merci aussi à mes amis thésards du LLCC Axel Richard Skorek, Dario Pieck et Elizabetta Pizzi qui étaient au laboratoire lors de ma première année de thèse et avec qui j'ai passé de bons moments. Merci à ma collègue de bureau Gaëlle Raveu qui était là lors de mes trois années de thèse et avec qui on a bien décoré les murs ! Je remercie Tam Ngoc qui était aussi là pendant mes trois années de thèse. Je remercie aussi Shi Lei, Arno Le Prioux (pour la safety dance) et Vincent Perron qui sont arrivés lors de ma dernière année, on rigolait bien aux repas de 11h40, bon courage à vous ! Merci aux thésards des autres laboratoires qui ont contribué au bon déroulement de ma thèse et en particulier à Marcelle Ibrahim, Simon Clément, Clément Deyglun, Marion Tiphine, Pierre Mal-lebay, Ernesto Geiger, Mickael Velon, Julien Colin, Lise Hégron, Guillaume Becker, Bertrand Baurens et Thomas Schacher, on a bien rigolé pendant ces trois années !!

Je remercie toute ma famille qui m'a soutenue pendant ces longues années d'études et plus particulièrement ma maman.

Enfin un très grand merci à Gigi qui a toujours été là pour me soutenir et avec qui j'ai passé les meilleurs moments à Aix en Provence et dans la région PACA !

Table des matières

Remerciements	3
Introduction Générale	13
1 Bibliographie	19
1.1 Introduction	21
1.2 Propriétés du cristal d'UO ₂ dans sa structure fluorine	22
1.2.1 Propriétés cristallographiques de la phase fluorine	22
1.2.2 Énergie de cohésion et enthalpie de formation de la phase fluorine	23
1.2.3 Propriétés électroniques et magnétiques de la phase fluorine	24
1.2.4 Propriétés élastiques de la phase fluorine	26
1.2.5 Propriétés vibrationnelles de la phase fluorine	28
1.2.6 Propriétés thermodynamiques de la phase fluorine	29
1.3 Propriétés des autres phases de l'UO ₂ en fonction de la pression et de la température	31
1.3.1 Structure fluorine avec la distorsion Jahn-Teller à basse température	31
1.3.1.1 Propriétés cristallographiques de la phase fluorine avec la distorsion Jahn-Teller	31
1.3.1.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la phase fluorine avec la distorsion Jahn-Teller	32
1.3.1.3 Propriétés élastiques de la phase fluorine avec la distorsion Jahn-Teller	33
1.3.2 Structure cotunnite à haute pression	33
1.3.2.1 Propriétés cristallographiques de la phase cotunnite	33
1.3.2.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la phase cotunnite	35
1.3.2.3 Propriétés élastiques de la phase cotunnite	35
1.3.2.4 Propriétés thermodynamiques de la phase cotunnite	36
1.3.3 Structures possibles de l'UO ₂ à très haute pression	37

1.3.4	Structures possibles à pressions négatives	38
1.4	Propriétés des phases oxydées de l' UO_2	39
1.5	Dégâts d'irradiation	41
1.5.1	Évolution du combustible nucléaire UO_2 à l'échelle atomique en réacteur	41
1.5.2	Dégâts induits par les cascades de déplacement	42
1.5.3	Études des défauts ponctuels à l'échelle atomique	43
1.5.3.1	Formation des défauts ponctuels dans l' UO_2	44
1.5.3.2	Auto-diffusion des défauts ponctuels dans l' UO_2	47
1.6	Comportement des produits de fission gazeux et de l'hélium	49
1.6.1	Incorporation des produits de fission gazeux et de l'hélium	49
1.6.2	Diffusion des produits de fission gazeux et de l'hélium	51
1.6.2.1	Diffusion de l'hélium	51
1.6.2.2	Diffusion du xénon	52
1.6.2.3	Diffusion du krypton	53
1.7	Conclusions	55
2	Méthodes	57
2.1	Introduction	59
2.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité	59
2.2.1	Introduction à la DFT	59
2.2.2	Équation de Schrödinger pour un solide	60
2.2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	60
2.2.4	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	61
2.2.5	Le formalisme de Kohn-Sham	62
2.3	Fonctionnelles standard d'échange et de corrélation	63
2.3.1	L'approximation locale de la densité : LDA	63
2.3.2	L'approximation du gradient généralisé : GGA	64
2.4	Fonctionnelles au-delà de la DFT standard	64
2.4.1	Les fonctionnelles hybrides	64
2.4.2	La méthode "Self Interaction Correction" (SIC)	65
2.4.3	La méthode DFT+ U	66
2.4.3.1	Principe de la DFT+ U	66
2.4.3.2	États métastables en DFT+ U et moyens pour les éviter	67
2.4.3.2.a	Le contrôle des matrices d'occupation	67
2.4.3.2.b	La méthode U -ramping	69
2.4.3.2.c	La méthode "quasi-annealing"	69

2.4.3.2.d La méthode "Controlled Symmetry Reduction"	70
2.4.3.3 Détermination du paramètre d'interaction Coulombienne U . . .	71
2.4.3.3.a Par méthode <i>ab initio</i>	71
2.4.3.3.b Expérimentalement	72
2.4.4 Les fonctionnelles de corrélation non locales	73
2.5 Au-delà de la théorie de champ moyen statique : la méthode DFT+DMFT	75
2.5.1 Cycle auto-cohérent de la DFT+DMFT	75
2.5.2 Modélisation du paramagnétisme	77
2.6 Représentation de la fonction d'onde	78
2.6.1 Théorème de Bloch	79
2.6.2 Représentation des fonctions d'ondes par des ondes planes	79
2.7 Méthode des pseudo-potentiels et méthode PAW	80
2.7.1 La méthode des pseudos-potentiels	80
2.7.2 La méthode PAW	80
2.8 Le couplage spin-orbite	81
2.9 Modélisation des solides : méthode des supercellules	82
2.10 Calculs des propriétés d' UO_2 et méthodes expérimentales permettant de les obtenir	83
2.10.1 Structure cristallographique	83
2.10.2 Magnétisme	83
2.10.3 Structure électronique et densité d'états électroniques	84
2.10.4 Module de compressibilité et constantes élastiques	85
2.10.5 Énergie de cohésion et enthalpie de formation	87
2.10.6 Énergies de formation de défauts ponctuels	88
2.10.7 Énergies de solution et d'incorporation de produits de fission	91
2.10.8 Diffusion de l'oxygène, de l'uranium et des produits de fission	92
2.11 Conclusions	93
3 Modélisation des dégâts d'irradiation dans l'UO_2 par la méthode DFT+U : défauts ponctuels	95
3.1 Introduction	97
3.2 Paramètres des calculs pour la méthode DFT+ U	97
3.2.1 Méthode	97
3.2.2 Ordres magnétiques/symétries	98
3.2.3 Autres paramètres	99
3.3 Propriétés structurales, électroniques et élastiques du dioxyde d'uranium	99

3.3.1	Propriétés structurales	100
3.3.2	Propriétés électroniques	101
3.3.3	Propriétés élastiques	105
3.4	Étude de l'énergie de formation des défauts ponctuels d' UO_2 avec différents états de charge	106
3.4.1	Amélioration de la méthode de calcul des énergies de formation des défauts ponctuels	107
3.4.2	Energies de formation des défauts ponctuels dans UO_2 avec différents états de charge	111
3.4.2.1	Petits défauts	113
3.4.2.2	Défauts de Schottky	115
3.4.2.3	Défauts contenant deux lacunes d'uranium	116
3.4.3	Comparaison des énergies de formation calculées avec celles disponibles dans la littérature	118
3.4.3.1	Comparaison avec les résultats de calcul disponibles dans la littérature	118
3.4.3.2	Comparaison avec les résultats d'expériences disponibles dans la littérature	120
3.5	Énergies d'agrégation de défauts	121
3.6	Comparaison des résultats obtenus avec les spectres d'absorption X (XAS) : mise en évidence de l'oxydation de l' UO_2	125
3.7	Auto-diffusion des défauts ponctuels dans l' UO_2	127
3.7.1	Introduction	127
3.7.2	Auto-diffusion de l'oxygène	128
3.7.3	Auto-diffusion de l'uranium	131
3.8	Conclusions générale sur les résultats obtenus pour la modélisation des défauts ponctuels dans l' UO_2	133
4	Modélisation des dégâts d'irradiation dans l'UO_2 par la méthode DFT+U : gaz de fission	135
4.1	Introduction	137
4.2	Incorporation et solubilité du krypton dans l' UO_2	137
4.2.1	Incorporation du krypton dans l' UO_2	137
4.2.2	Solubilité du krypton dans l' UO_2	141
4.2.2.1	Petits défauts	141
4.2.2.2	Défauts de Schottky liés	143

4.2.2.3	Amas contenant deux lacunes d'uranium	143
4.3	Contribution à l'interprétation des résultats XANES et EXAFS : détermination des sites d'incorporation du xénon et du krypton dans l' UO_2	145
4.3.1	Krypton dans UO_2	145
4.3.2	Xénon dans UO_2	148
4.4	Diffusion du krypton dans l' UO_2	149
4.4.1	Introduction	149
4.4.2	Migration en interstitiel	150
4.4.3	Migration assistée par lacunes d'uranium : modèles de diffusion	151
4.4.3.1	Modèle à cinq fréquences	151
4.4.3.1.a	Présentation du modèle à cinq fréquences	151
4.4.3.1.b	Calcul de l'énergie d'activation effective à partir du mo- dèle à cinq fréquences	152
4.4.3.1.c	Application du modèle à cinq fréquences à l' UO_2 et la- cunes considérées	154
4.4.3.2	Le modèle de Catlow	157
4.4.4	Résultats sur la migration du krypton dans l' UO_2	159
4.4.4.1	Mécanismes élémentaires de la diffusion du Kr assistée par la- cunes	159
4.4.4.2	Énergies d'activation effectives pour la diffusion du krypton . . .	161
4.4.5	Comparaison avec les études précédentes	163
4.5	Apport du calcul de structure électronique pour la modélisation aux échelles supérieures	164
4.5.1	Apport pour la dynamique d'amas	165
4.5.2	Apport pour le code de calcul Margaret	167
4.6	Conclusions générale sur les résultats obtenus pour la modélisation du compor- tement du krypton dans l' UO_2	168
5	Amélioration de l'état de l'art pour la description d'UO_2	171
5.1	Introduction	173
5.2	Influence du couplage spin-orbite	173
5.2.1	Paramètres de calcul	173
5.2.2	Recherche des matrices d'occupation de l'état fondamental avec la prise en compte du couplage spin-orbite	174
5.2.3	Propriétés structurales et magnétiques d' UO_2	176
5.2.4	Propriétés électroniques d' UO_2	177

5.2.5	Propriétés élastiques d'UO ₂	178
5.2.6	Conclusions et perspectives	179
5.3	Influence des interactions de van der Waals pour l'étude des gaz de fission dans le combustible nucléaire UO ₂	179
5.3.1	Introduction	179
5.3.2	Cartes de densité électroniques	180
5.3.3	Fonctionnelles testées sur l'UO ₂ et paramètres de calculs	182
5.3.4	Propriétés du cristal	184
5.3.4.1	Structure électronique	184
5.3.4.2	Propriétés structurales	185
5.3.4.3	Énergie de cohésion et enthalpie de formation	185
5.3.4.4	Propriétés élastiques	187
5.3.5	Défauts ponctuels	187
5.3.6	Énergies d'incorporation à la géométrie PBE	189
5.3.7	Influence de la relaxation de géométrie en vdW-DF sur la structure et les énergies d'incorporation	190
5.3.8	Conclusions sur les résultats obtenus avec la fonctionnelle vdW-DF . . .	192
5.4	La méthode DFT+DMFT	192
5.4.1	Introduction	192
5.4.2	Paramètres de calcul	193
5.4.3	Cristal d'UO ₂	194
5.4.3.1	Choix de la valeur de l'interaction Coulombienne U	194
5.4.3.2	Propriétés structurales, électroniques et élastiques obtenues avec la méthode DFT+DMFT	197
5.4.3.3	Stabilité des phases magnétiques d'UO ₂	198
5.4.4	Comparaison DFT, DFT+ U , fonctionnelles hybrides et DFT+DMFT	200
5.4.4.1	Structure électronique	200
5.4.4.2	Paramètres de maille	204
5.4.4.3	Module de compressibilité	205
5.4.4.4	Constantes élastiques	206
5.4.5	Étude du cristal parfait d'UO ₂ avec la prise en compte du couplage spin- orbite	207
5.4.5.1	Variation du paramètre d'interaction Coulombienne U	207
5.4.5.2	Structure électronique	207

5.4.6	Étude de la transition de phase de l' UO_2 à haute pression : la phase cotunnite	209
5.4.6.1	Introduction à la phase à haute pression de l' UO_2	209
5.4.6.2	États métastables de la phase cotunnite en DFT+ U	210
5.4.6.3	Pression de transition	212
5.4.6.4	Propriétés structurales	215
5.4.6.5	Propriétés électroniques	216
5.4.6.6	Comparaison avec les précédentes études	219
5.4.7	Perspectives : Défauts ponctuels	219
5.4.8	Conclusions	220
5.5	Conclusions sur les méthodes permettant d'améliorer l'état de l'art	221
Conclusion Générale		223
A Tests de convergence pour les calculs DFT+U		229
B Tests de convergence pour les calculs DFT+DMFT		233
C Tests pour l'optimisation de la parallélisation des calculs DFT+U		237
C.1	Introduction	239
C.2	Différence entre les différents calculateurs	240
C.3	Différence entre les codes de calculs	241
C.4	Application aux supercellules de 324 et 768 atomes	242
Bibliographie		245

Introduction Générale

Le dioxyde d'uranium est le combustible nucléaire le plus largement répandu dans le monde pour alimenter les centrales nucléaires et plus particulièrement les réacteurs à eau pressurisée (REP). En réacteur, lorsqu'un neutron est capturé par un noyau lourd fissile tel que ^{235}U , ^{239}Pu et ^{241}Pu , ce noyau devient instable et se décompose en deux fragments de masse à peu près équivalente ayant des énergies comprises entre 65 et 95 MeV qui, en ralentissant dans le matériau, y créent des défauts ponctuels. Ces nucléides générés par la réaction de fission des noyaux lourds fissiles sont appelés produits de fission. Ces produits ont des masses atomiques comprises entre 75 et 155 et incluent en particulier le krypton, l'iode, le xénon ou le césium. Dans le combustible, environ 30 % des produits de fission sont des éléments gazeux ou volatils [1]. Les éléments gazeux produits par la fission sont essentiellement des gaz rares comme le xénon (^{129}Xe , ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe) ou le krypton (^{83}Kr , ^{84}Kr , ^{85}Kr , ^{86}Kr). De plus l'hélium est produit par la désintégration α . Ces atomes de gaz sont insolubles dans le combustible et se trouvent en quantité importantes après irradiation [2]. Ces produits de fission vont diffuser ou précipiter et ceci a des conséquences importantes sur le comportement du combustible comme la diminution de la conductivité thermique et le relâchement des gaz à l'extérieur de la pastille combustible, qui sont des facteurs limitants pour la performance du combustible et pour la sûreté des réacteurs. En effet, la formation de bulles et le relâchement des gaz de fission à l'extérieur de la pastille entraîne un gonflement de la gaine et peut mener à sa rupture. De plus, en situation de stockage, l'apport d'oxygène dans le crayon peut provoquer des transitions de phase de l' UO_2 vers ses phases oxydées et un gonflement de la pastille qui peut poser des problèmes pour la sûreté des installations.

Le comportement des matériaux combustibles sous irradiation est complexe en raison d'une part, des propriétés particulières des matériaux eux-mêmes et d'autre part, de la complexité des phénomènes engendrés par l'irradiation. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement du combustible sous irradiation mais aussi en situation de stockage à l'aide des expériences et de la modélisation. Tout d'abord, des expériences à effets séparés sont réalisées afin de découpler les différents phénomènes se produisant sous irradiation au sein du Service d'Etude et de Simulation du Combustible (SESC) et en particulier au Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC) du CEA Cadarache mais aussi des études de modélisation sont réalisées depuis le début des années 2000. Plusieurs méthodes expérimentales sont appliquées au dioxyde d'uranium comme la spectroscopie d'absorption X (SAX), la spectroscopie d'annihilation de positon (SAP), la microscopie électronique en transmission (MET) ou des mesures de conductivité électrique afin de comprendre, par exemple, la formation des défauts ponctuels, la nature des défauts ou la diffusion des produits de fission. Ces expériences sont couplées aux études de modélisation réalisées au SESC. A l'échelle

du crayon combustible, des codes de calculs tel que l'application ALCYONE de la plateforme PLEIADES ont été développés afin de simuler le comportement des crayons combustibles des REP et en particulier l'interaction pastille-gaine. A l'échelle mésoscopique, des codes de calcul tels que MARGARET [3] permettent de décrire le comportement des bulles de gaz de fission dans le crayon combustible. De l'échelle atomique à l'échelle mésoscopique, les potentiels empiriques couplés à la dynamique moléculaire classique permettent d'obtenir l'évolution des dégâts d'irradiation en fonction du temps. A l'échelle atomique, ce sont des codes de calcul de structure électronique tels qu'ABINIT [4] et VASP [5–7] qui sont utilisés. Le calcul de structure électronique permet de déterminer, avec un minimum de paramètres et donc de connaissance préalable du système, les mécanismes élémentaires régissant le comportement du combustible à l'échelle atomique comme par exemple les propriétés de transport atomique des défauts ponctuels et des produits de fission.

Des liens sont indispensables entre les différentes méthodes de modélisation, de l'échelle atomique à l'échelle de la pastille combustible dans un schéma de modélisation multi-échelle. Le calcul de structure électronique est la base de la modélisation multi-échelle, il est indispensable pour fournir des données structurales et énergétiques fiables pour les méthodes à l'échelle des grains du combustible (mésoscopique) comme les méthodes de dynamique moléculaire classique, Monte Carlo cinétique et dynamique d'amas utilisées aux échelles supérieures. De plus, les mécanismes et les énergies d'incorporation et de diffusion à l'échelle atomique sont difficiles à obtenir expérimentalement, il est alors nécessaire de les étudier à l'aide du calcul de structure électronique. Dans cette thèse, nous avons utilisé cet outil pour accéder à la compréhension des phénomènes à l'échelle atomique dans le combustible nucléaire en déterminant des données fiables pour les modèles aux échelles supérieures et pour interpréter les résultats d'expériences.

Un nombre important d'études basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées sur le comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans le dioxyde d'uranium depuis le début des années 2000. Cependant, les approximations standard comme la LDA et la GGA ne permettaient pas de bien représenter les fortes corrélations électroniques de l' UO_2 . La méthode DFT+ U a alors largement supplanté la DFT standard car elle permet une meilleure description des fortes corrélations électroniques. Cependant, un certain nombre d'études n'ont pas été réalisées en DFT+ U , comme l'étude de l'incorporation et de la diffusion du krypton dans des défauts ponctuels chargés de l' UO_2 . La méthode DFT+ U est une théorie de champ moyen statique qui a ses limites. De plus, cette méthode ne permet pas de bien prendre en compte les interactions longue portée telles que les interactions de van der Waals. Des méthodes récemment implémentées dans les codes de calcul comme la méthode

DFT+DMFT (DFT associée à la théorie de champ moyen dynamique - Dynamical Mean Field Theory) [8, 9] ou les fonctionnelles vdW-DF (van der Waals Density Functional) [10–12] permettent de prendre en compte les corrélations dynamiques et les interactions longue portée respectivement.

L'objectif de cette thèse est double. Tout d'abord, la méthode DFT+ U a été utilisée pour mener à bien nos études sur les défauts chargés dans l' UO_2 mais aussi afin de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation et de diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium. En parallèle de cette étude, trois pistes d'amélioration de l'état de l'art pour la description du cristal d' UO_2 , des défauts ponctuels et des produits de fission de l' UO_2 ont été explorées. Ces méthodes et approximations plus poussées pour l'étude du dioxyde d'uranium impliquent des temps de calculs plus élevés que pour la méthode DFT+ U , c'est pour cela qu'elles ne peuvent pas encore être utilisées à l'heure actuelle pour réaliser les études sur la migration des gaz de fission, par exemple.

Ce manuscrit de thèse est composé de six parties. Le premier chapitre de ce manuscrit présente une synthèse de la littérature sur les études précédemment réalisées sur l' UO_2 . Les différentes propriétés de ce matériau obtenues par expériences ou modélisation en lien avec cette étude sont présentées. Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes que nous avons utilisées pour mener à bien nos études. Le formalisme de la méthode DFT dans ses approximations standard pour les fonctionnelles d'échange-corrélation est présenté ainsi que les formalismes des méthodes DFT+ U et DFT+DMFT. Les méthodes permettant d'obtenir les propriétés énergétiques, électroniques et élastiques à partir des calculs de structure électronique sont également décrites dans cette partie. Le troisième chapitre décrit les résultats de l'étude avec la méthode DFT+ U du comportement des défauts ponctuels obtenus pendant cette thèse. Dans cette partie est présentée l'étude menée sur les potentiels chimiques de l'uranium et de l'oxygène dans l' UO_2 permettant de déterminer les énergies de défauts neutres et chargés pour différentes stœchiométries. Nous présentons aussi les résultats obtenus sur l'agrégation et la diffusion des défauts ponctuels dans l' UO_2 . Le quatrième chapitre décrit les résultats de l'étude avec la méthode DFT+ U du comportement du krypton. Nous avons déterminé les énergies d'incorporation du krypton dans les défauts ponctuels avec différents états de charge. De plus, les chemins de migration et les énergies d'activation pour la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium à différentes stœchiométries sont présentés. Les résultats des chapitres 3 et 4 ont permis d'interpréter des résultats expérimentaux obtenus au laboratoire sur l'oxydation du combustible UO_2 et l'incorporation du xénon et du krypton dans l' UO_2 . Le dernier chapitre présente les pistes d'amélioration de l'état de l'art pour la description du dioxyde d'uranium par des méthodes de calcul de structure électronique. Tout d'abord, nous avons réalisé une étude

sur les propriétés structurales et électroniques de l' UO_2 avec la prise en compte de l'interaction relativiste de couplage spin-orbite. Ensuite, nous avons étudié le cristal parfait, les défauts ponctuels et l'incorporation de gaz rares dans l' UO_2 avec les fonctionnelles vdW-DF permettant de mieux prendre en compte les interactions longue portée telles que les interactions de van der Waals. Cette étude sert à déterminer l'influence d'une meilleure prise en compte des interactions de van der Waals sur la description du comportement des gaz rares dans l' UO_2 . Pour finir, la méthode DFT+DMFT a été utilisée afin de déterminer l'amélioration de cette méthode pour la description des propriétés structurales, électroniques et mécaniques de l' UO_2 par rapport aux méthodes statiques comme la méthode DFT+ U . De plus, une étude sur la transition de phase de la structure de l' UO_2 à haute pression a été réalisée avec cette méthode.

L'objectif principal de cette thèse est de contribuer à la compréhension du comportement des défauts ponctuels et des produits de fission à l'échelle des atomes dans le combustible nucléaire UO_2 et d'améliorer l'état de l'art pour la description du dioxyde d'uranium par calcul de structure électronique.

Chapitre 1

Bibliographie

1.1 Introduction

Le dioxyde d'uranium est un matériau comportant des électrons $5f$ fortement corrélés ce qui en fait un matériau complexe. L' UO_2 présente de nombreuses phases en fonction de la pression, de la température et de la stœchiométrie. De plus, l' UO_2 a des propriétés électroniques et magnétiques particulières car l' UO_2 est un isolant de Mott paramagnétique à température ambiante. Enfin, le dioxyde d'uranium accommode largement la sur et la sous-stœchiométrie comme on peut le voir sur le diagramme de phase de l' UO_2 de la Figure 1.1.

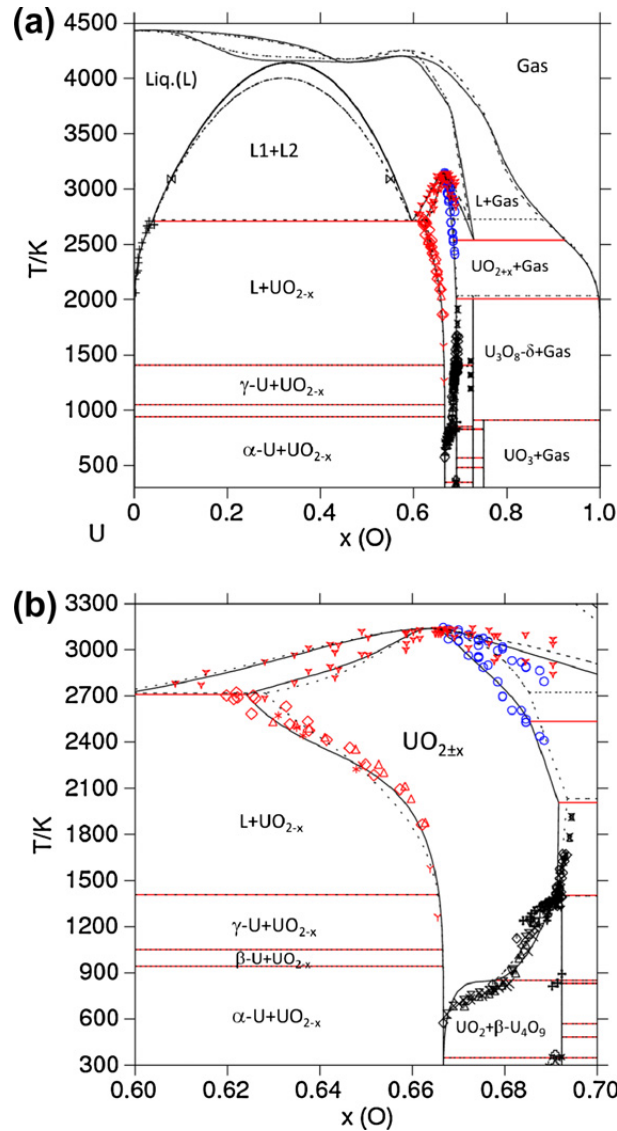


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase de l' UO_2 [13]. a) Diagramme de phase de 300 K à 4500 K et pour $x = 0$ à 1. b) Diagramme de phase de 300 K à 3300 K et pour $x = 0,60$ à 0,70.

Ce chapitre récapitule les informations de la bibliographie sur le dioxyde d'uranium. Nous présentons tout d'abord les propriétés de la phase fluorine de l' UO_2 car c'est la phase la plus stable à pression et température ambiante. Nous présentons ensuite les autres phases stœ-

chiométriques à basse température, sous pression et sous tension. Ensuite, les phases oxydées UO_{2+x} sont présentées. Pour finir, nous résumons la plupart des études existantes sur les dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO_2 tant par modélisation atomistique que par expériences à effets séparés.

1.2 Propriétés du cristal d' UO_2 dans sa structure fluorine

La structure fluorine est la phase de l' UO_2 dans les réacteurs nucléaires en fonctionnement. Nous présentons ses propriétés dans cette partie.

1.2.1 Propriétés cristallographiques de la phase fluorine

Le dioxyde d'uranium cristallise dans la structure fluorine, présentée sur la Figure 1.2, à pression nulle et à température ambiante comme cela a été montré pour la première fois en 1963 par des expériences de diffraction de neutrons [14]. La structure fluorine est la structure la plus stable au-dessus de $T_N = 30,8$ K et jusqu'à une pression de 42 GPa.

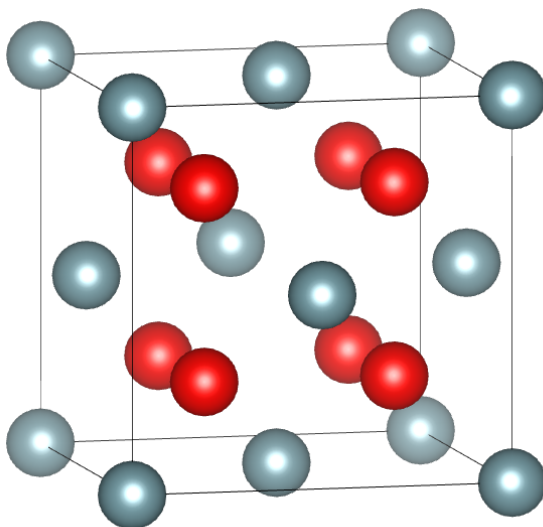


FIGURE 1.2 – Structure fluorine CaF_2 : les sphères bleues et rouges représentent respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène.

Dans cette structure, les atomes d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les atomes d'oxygène sont situés dans les sites tétraédriques. Le groupe d'espace de cette structure est $Fm\bar{3}m$ (numéro 225) et le paramètre de maille est de $5,473 \text{ \AA}$ [15]. La densité théorique du dioxyde d'uranium est de $10,95 \text{ g.cm}^{-3}$ [16].

Le paramètre de maille de l' UO_2 en fonction de la température a été obtenu expérimen-

talement par Taylor *et al.* [17] et comparé aux résultats de calcul de structure électronique LDA+ U avec une valeur du paramètre U égale à 4 eV (réalisés dans une approximation quasi-harmonique) [18] et de dynamique moléculaire classique [19]. Ces résultats sont présentés sur la Figure 1.3.

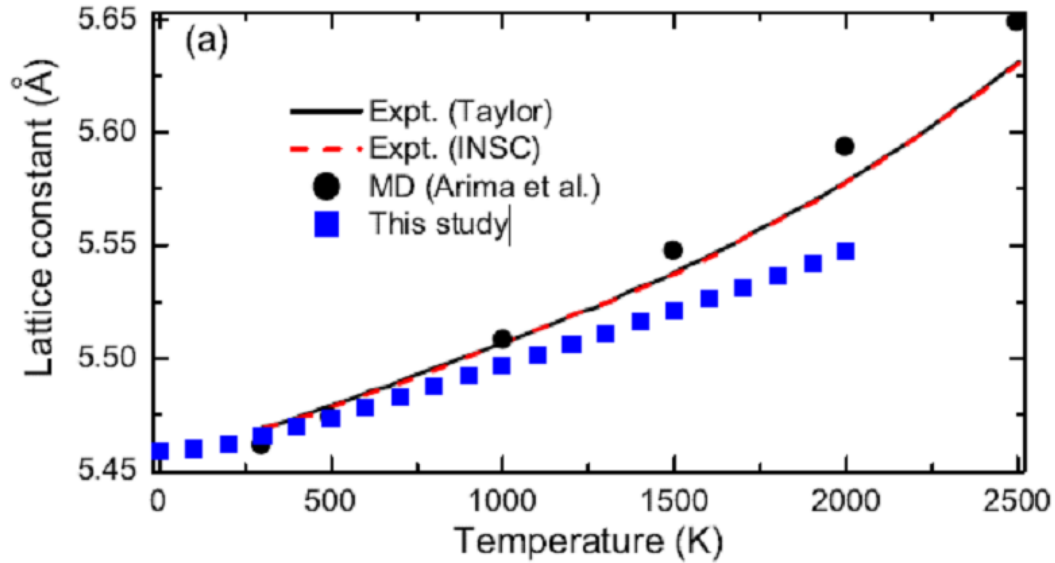


FIGURE 1.3 – Paramètre de maille de UO_2 en fonction de la température obtenu expérimentalement (trait noir et pointillés rouges), par calcul de structure électronique LDA+ U (carré bleu) et par dynamique moléculaire classique (rond noirs) [18].

Les résultats expérimentaux montrent une augmentation linéaire du paramètre de maille avec l'augmentation de la température jusqu'à environ 1000 K puis une augmentation non linéaire. On observe que les résultats du paramètre de maille en fonction de la température obtenus en LDA+ U sont assez proches des mesures expérimentales à basse température. Par contre, au-dessus de 700 K, les résultats obtenus en LDA+ U s'éloignent des valeurs expérimentales. Ce décalage peut être dû aux effets anharmoniques qui deviennent importants à haute température. En effet, les propriétés sont calculées avec une approximation quasi-harmonique alors qu'un effet anharmonique est observé à haute température.

1.2.2 Énergie de cohésion et enthalpie de formation de la phase fluorine

Une seule valeur expérimentale existe pour l'énergie de cohésion de l' UO_2 : $E_{coh} = 22,3$ eV [20]. La valeur de l'enthalpie de formation expérimentale de l' UO_2 est $\Delta H_f^{UO_2} = -11,24$ eV [21]. Les résultats obtenus par calcul de structure électronique sont reportés dans le Tableau 1.1.

Énergie de cohésion	(en eV)
Dorado 2013 LSDA+ U ($U = 4,5$ eV) [22]	24,8
Gryaznov 2009 LSDA+ U ($U = 4,6$ eV) [23]	26,0
Tian 2012 GGA+ U ($U = 4,5$ eV) [24]	21,8
Yu 2009 GGA+ U ($U_{eff} = 3,0$ eV) [25]	21,2
Expériences [20]	22,3

Tableau 1.1 – Énergies de cohésion obtenues dans la littérature.

Nous remarquons d'après le Tableau 1.1 que la méthode GGA+ U donne des énergies de cohésion très proches du résultat expérimental. La LDA+ U donne quant à elle des résultats plus élevés par rapport aux expériences et à la GGA+ U , ce qui est en accord avec le fait que la LDA surestime les énergies de liaison [26, 27].

1.2.3 Propriétés électroniques et magnétiques de la phase fluorine

La phase fluorine du dioxyde d'uranium est paramagnétique. Le dioxyde d'uranium est composé d'ions U^{4+} et O^{2-} et la configuration de l'état fondamental peut s'écrire $U [Rn]5f^2 - O [He]2s^22p^6$. La première détermination de la structure électronique d' UO_2 a été réalisée en 1980 par Baer et Schoenes [28] par spectroscopie de photo-émission de rayons X (X-ray photoemission spectroscopy : XPS) et spectroscopie Bremsstrahlung isochrone (Bremsstrahlung isochromat spectroscopy : BIS où Bremsstrahlung : rayonnement de freinage). La densité d'états électroniques (DOS) expérimentale obtenue à partir des expériences de Baer et Schoenes est donnée sur la Figure 1.4. D'après ces spectres on observe une bande interdite, aussi appelée gap, d'environ 2,1 eV entre les états occupés et les états vides. La valeur du gap entre la bande de valence et celle de conduction du dioxyde d'uranium a été mesurée par plusieurs auteurs à 2,5 eV [29], 2,3 eV [30] et 2,14 eV [31] expérimentalement. La valeur de référence est la plus récente, c'est à dire celle de Killeen *et al.* [31] de 2,14 eV.

On peut aussi voir les deux pics correspondant aux orbitales $5f$ de l'uranium : orbitales occupées à 1 eV en-dessous du niveau de Fermi et vides à 5 eV au-dessus du niveau de Fermi. Les pics se situant de 4 à 12 eV en-dessous du niveau de Fermi correspondent aux orbitales $2p$ de l'oxygène.

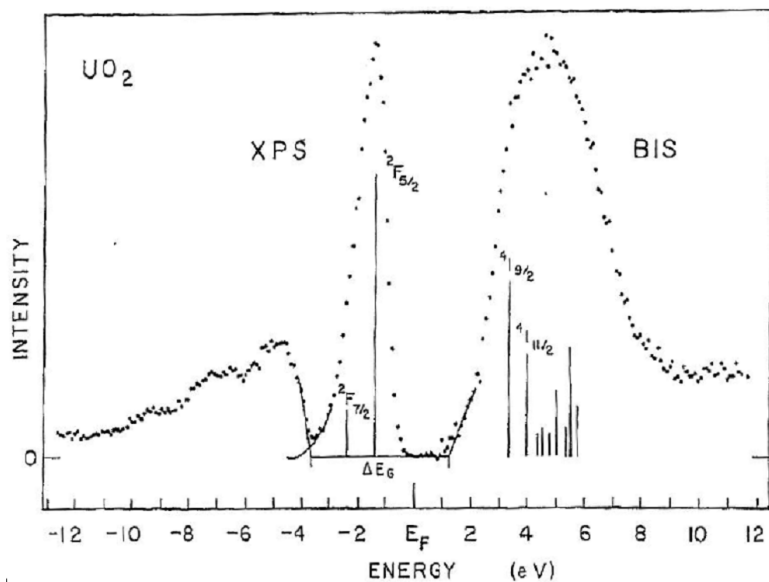


FIGURE 1.4 – Spectres XPS et BIS combinés montrant les états occupés et inoccupés du dioxyde d'uranium, 12 eV en-dessous et au-dessus du niveau de Fermi [28].

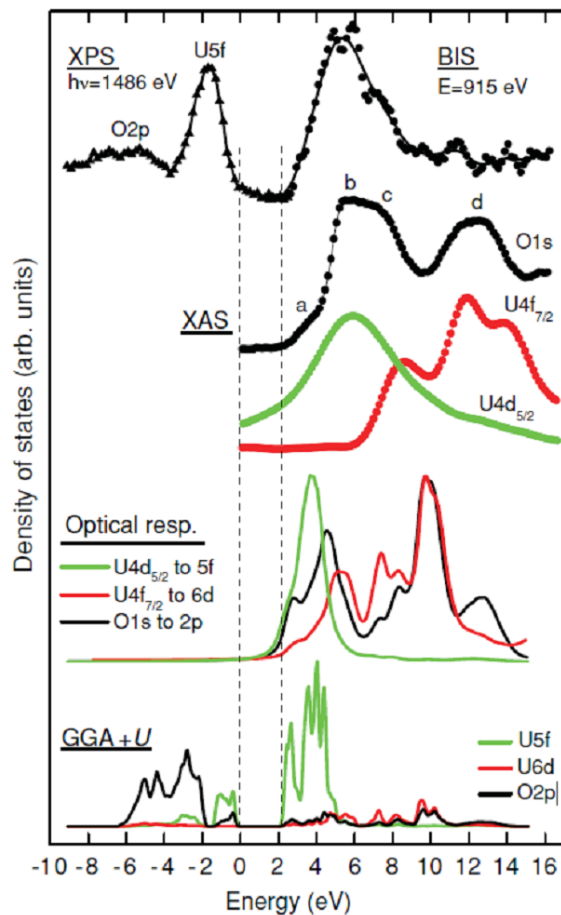


FIGURE 1.5 – Densités d'états électroniques obtenues expérimentalement par XAS, XPS, BIS et par calcul de structure électronique (DFT+ U) [32].

Plus récemment, pour confirmer que le dioxyde d'uranium est un isolant de Mott de type $f - f$, Yu *et al.* [32] ont combiné des mesures de spectroscopie d'absorption X des transitions $4d \rightarrow 5f$ et $4f \rightarrow 6d$ de l'uranium, avec des mesures de spectroscopie d'absorption X de la transition $1s \rightarrow 2p$ de l'oxygène. Les résultats de leur étude sont présentés sur la Figure 1.5. Ces résultats ont montré que les états $5f$ inoccupés sont localisés plus bas en énergie que les états $6d$ inoccupés de l' UO_2 ce qui confirme que l' UO_2 est un isolant de Mott-Hubbard de type $f - f$. Cela a aussi été montré par calcul de structure électronique par Jollet *et al.* [33].

Pour finir, les mesures de diffusion inélastique de neutrons de Caciuffo *et al.* [34] ont montré qu'une distorsion de type Jahn-Teller dynamique des atomes d'oxygène (voir partie 1.3.1.1) existe pour la structure UO_2 au-dessus de 30 K. Comme cette distorsion est dynamique et fluctue au cours du temps, la moyenne des distorsions mène au final à une structure fluorine.

1.2.4 Propriétés élastiques de la phase fluorine

Les propriétés élastiques de la structure fluorine (module de compressibilité, constantes élastiques) disponibles dans la littérature sont présentées dans le Tableau 1.2.

Expériences	Wachtman 1965 [35]	Marlowe 1969 [36]	Fritz 1976 [37]	Benedict 1982 [38]	Idiri 2004 [15]
Température (K)	ambiante	/	ambiante	/	ambiante
B (GPa)	213	203	209	190	207
C_{11} (GPa)	396	/	389	/	/
C_{12} (GPa)	121	/	119	/	/
C_{44} (GPa)	64	/	60	/	/
Modélisation	Andersson 2009 LDA+ U [39]	Zhang 2010 LDA+ U [40]	Devey 2011 GGA+ U [41]	Dorado 2013 LDA+ U [22]	Dorado 2013 LDA+ U [22]
Phase magnétique	AFM	AFM	AFM	AFM	PM
B (GPa)	218	222	197	222	212
C_{11} (GPa)	-	-	361	401	385
C_{12} (GPa)	-	-	115	132	125
C_{44} (GPa)	-	-	64	94	68

Tableau 1.2 – Propriétés élastiques du dioxyde d'uranium obtenues expérimentalement [15, 35–38] et par modélisation [22, 39–41].

Nous considérons la valeur du module de compressibilité la plus récente comme la référence, c'est-à-dire celle d'Idiri *et al.* [15] de 207 GPa. L'étude de Fritz [37] a permis également de déterminer le module de cisaillement grâce au modèle de Kröner ainsi que le module de Young et le coefficient de Poisson, leurs valeurs sont $G = 83$ GPa, $E = 221$ GPa et $\nu = 0,324$ respectivement.

Plusieurs études par calcul de structure électronique ont été réalisées afin de déterminer ces données [18, 22, 41–45]. Les valeurs des études les plus récentes sont reportées dans le Tableau 1.2. L'étude la plus récente est celle de Dorado *et al.* [22] où le module de compressibilité et les constantes élastiques ont été calculés dans les phases antiferromagnétique $1\vec{k}$ (AFM) et paramagnétique (PM) avec la méthode SQS (Special Quasirandom Structure). Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement. La valeur de la constante élastique C_{44} dans l'état paramagnétique est la plus proche de la valeur expérimentale, ce qui montre que la prise en compte du paramagnétisme est indispensable pour modéliser au mieux les propriétés de la phase fluorine d' UO_2 .

Brandt et Walker ont mesuré la dépendance en température des constantes élastiques [46] et ils constatent une transition de premier ordre entre les deux phases magnétiques (antiferromagnétique et paramagnétique). En-dessous de la température de Néel, les constantes C_{11} et C_{44} diminuent en fonction de la température alors que la constante C_{12} augmente. Au-dessus de la température de Néel, les constantes C_{11} et C_{12} augmentent jusqu'à une température de 80 K, puis ensuite diminuent lorsque la température augmente. Quant à la constante C_{44} , elle est fortement dépendante de la température puisqu'à partir de la température de Néel cette constante ne cesse d'augmenter. La valeur de la constante élastique C_{44} se stabilise à partir d'une température proche de 200 K.

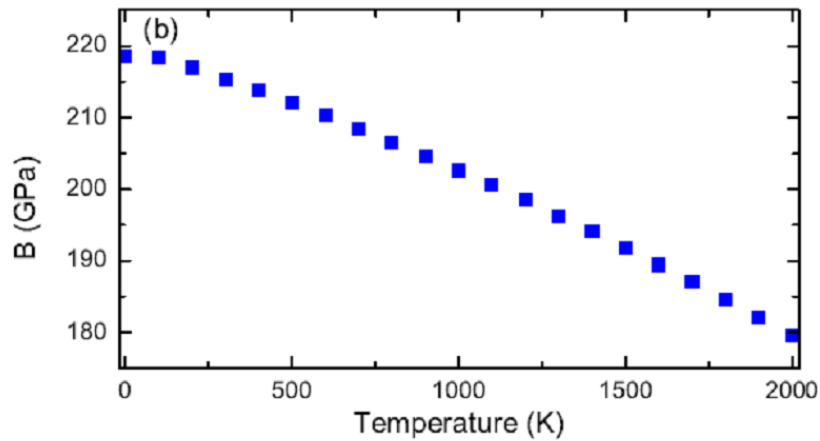


FIGURE 1.6 – Module de compressibilité d' UO_2 en fonction de la température obtenu par calcul DFT+ U [18].

Pour finir, Wang *et al.* [18] ont calculé le module de compressibilité de l' UO_2 en fonction de la température par calcul de structure électronique (LDA+ U). Ces résultats sont présentés sur la Figure 1.6. D'après cette figure, on remarque une diminution du module de compressibilité lorsque la température augmente ce qui est en accord avec l'étude expérimentale de Brandt et Walker [46].

1.2.5 Propriétés vibrationnelles de la phase fluorine

L'étude des spectres de phonons permet d'obtenir des informations sur l'importance du couplage électron-phonon puis de calculer les propriétés thermiques, comme la conductivité thermique (voir partie 1.2.6). Ces spectres peuvent être obtenus expérimentalement indirectement par spectroscopie Raman (densité d'états de phonons) ou directement par diffusion de neutrons et par la modélisation. Les spectres expérimentaux et modélisés peuvent ensuite être comparés afin de mettre en évidence les différents modes vibrationnels de l' UO_2 . Les modes de phonons ont été mesurés par Allen [47], Cowley et Dolling [48], Schoenes [49] et plus récemment par Pang *et al.* [50]. Ils ont aussi été calculés avec la méthode DFT+ U par Devey *et al.* [41], Sanati *et al.* [45], Wang *et al.* [18] et plus récemment par Pang *et al.* [50]. Les spectres de phonons obtenus par calcul et expérimentalement sont présentés sur la Figure 1.7.

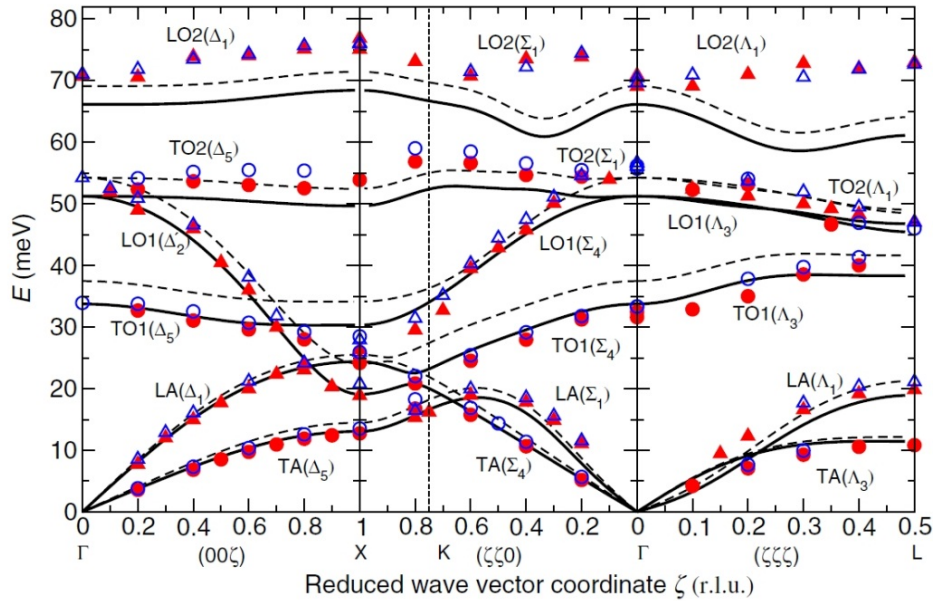


FIGURE 1.7 – Courbes de dispersion de phonons calculées pour la phase fluorine de l' UO_2 par calcul GGA+ U à 295 K (lignes pointillées) et 1200 K (lignes pleines) comparées aux mesures expérimentales de diffusion inélastique de neutrons [50].

La structure UO_2 possède plusieurs modes de phonons séparés en mode transverse (ronds sur la Figure 1.7) et longitudinal (triangles sur la Figure 1.7). Le dioxyde d'uranium possède aussi un simple mode de phonon Raman actif de symétrie T_{2g} qui est triplement dégénéré. Un pic autour de 1150 cm^{-1} dans les spectres de phonons est caractéristique de l' UO_2 stœchiométrique. Toutes les études citées ci-dessus montrent que les modes de phonons et les courbes de dispersion calculées pour la phase fluorine de l' UO_2 sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, comme on peut le voir sur la Figure 1.7. Ils sont aussi en bon accord avec les résultats obtenues par la méthode DFT+DMFT de Yin *et al.* [51].

La présence de défauts ponctuels change les symétries du cristal et les propriétés vibrationnelles. Un enjeu de l'étude des courbes de dispersion de phonons est donc d'identifier la nature des défauts par les modifications des propriétés vibrationnelles, comme cela peut être réalisé avec les expériences Raman, ou d'étudier l'influence de certains types de défauts sur la conductivité thermique.

1.2.6 Propriétés thermodynamiques de la phase fluorine

Plusieurs études expérimentales et de modélisation sur les propriétés thermiques de l' UO_2 ont été réalisées [16, 45, 51, 52] afin de mieux comprendre le comportement du combustible en condition de fonctionnement en réacteur. La température de fusion du dioxyde d'uranium est de 2847°C et la conductivité thermique mesurée est de l'ordre de $4.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 700°C [16].

La conductivité thermique du combustible nucléaire UO_2 a été obtenue expérimentalement et a été comparée aux calculs effectués avec la méthode DFT+DMFT par Q. Yin *et al.* [51]. Les spectres de phonons du dioxyde d'uranium ont été calculés afin de déterminer le mode par lequel la chaleur est transportée. D'après ces calculs, les meilleurs porteurs de chaleur sont les branches acoustiques et la branche optique longitudinale LO1. Au contraire, les modes optiques longitudinaux ne participent pas beaucoup au transfert de chaleur car ils ne sont pas harmoniques.

La densité d'états des phonons peut également être utilisée pour calculer la chaleur spécifique et l'entropie du système due aux modes vibrationnels comme cela a été effectué dans l'étude de Sanati *et al.* [45]. Ces résultats sont comparés aux valeurs expérimentales et présentés sur les Figures 1.8 et 1.9.

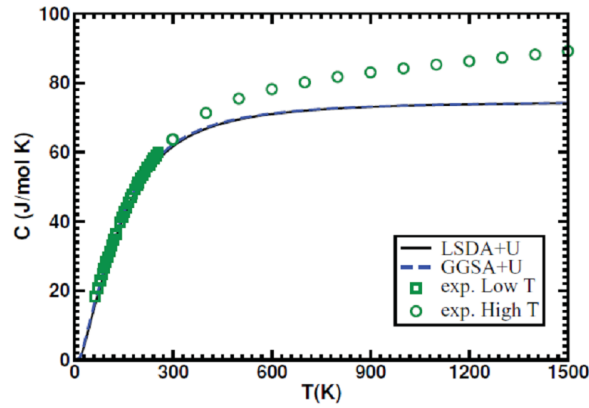


FIGURE 1.8 – Chaleur spécifique calculée en DFT (lignes) comparée aux mesures expérimentales (rond et carré) [45].

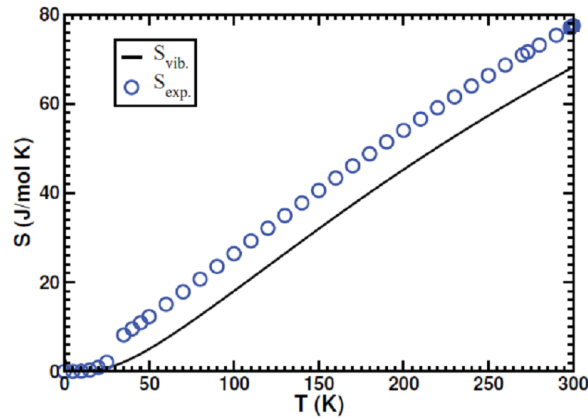


FIGURE 1.9 – Entropie calculée en DFT comparée aux valeurs expérimentales [45].

Les valeurs calculées de chaleur spécifique en DFT+ U sont en bon accord avec les valeurs expérimentales pour des faibles températures. On observe cependant que les résultats de calculs de DFT+ U donnent des chaleurs spécifiques plus basses que celles obtenues expérimentalement pour les hautes températures. En effet, pour des hautes températures, l'approximation quasi-harmonique n'est pas adaptée, ce qui induit une grande déviation entre les résultats expérimentaux et les résultats de calculs.

Pour les résultats de l'entropie en fonction de la température de la Figure 1.9, on remarque que pour une température de 30K il y a une augmentation soudaine de l'entropie qui est dû au changement de phase antiferromagnétique/paramagnétique. Comme les calculs sont effectués seulement dans la phase antiferromagnétique, il y a une grande déviation entre les résultats expérimentaux et de calculs.

1.3 Propriétés des autres phases de l'UO₂ en fonction de la pression et de la température

En plus de la phase fluorine stable au-dessus d'une température de $T_N = 30,8$ K (T_N est la température de Néel) présentée dans la partie 1.2, le dioxyde d'uranium possède une deuxième phase cristalline stable à pression atmosphérique. Cette deuxième phase, stable en-dessous d'une température $T_N = 30,8$ K est une structure issue de la phase fluorine dans laquelle le sous-réseau oxygène subit une distorsion statique de type Jahn-Teller. Cette transition de phase a été étudiée pour la première fois par Jones *et al.* [53] par des mesures de chaleur spécifique.

Le dioxyde d'uranium possède aussi des transitions de phase structurales en fonction de la pression comme montré par Idiri *et al.* [15] et Geng *et al.* [54]. En effet, au-dessus d'une pression de 42 GPa, la structure fluorine se transforme en une structure de type PbCl₂, c'est à dire orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$. De plus, des pressions négatives ont été modélisées dans l'étude de Desai et Uberuaga où la phase α -PbO₂ a été trouvée stable [55]. Cette phase n'a jamais été observée expérimentalement mais leur étude de modélisation prédit qu'elle pourrait se former aux joints de grains, ce qui reste à confirmer par les expériences. Les différentes phases de l'UO₂ sont présentées dans les parties suivantes.

1.3.1 Structure fluorine avec la distorsion Jahn-Teller à basse température

1.3.1.1 Propriétés cristallographiques de la phase fluorine avec la distorsion Jahn-Teller

Il a été montré expérimentalement, par diffusion inélastique de neutrons, que le dioxyde d'uranium subit une distorsion Jahn-Teller statique du sous-réseau oxygène à basse température due au magnétisme [34, 56–59]. La distorsion Jahn-Teller est un déplacement des atomes d'oxygène dans le cristal d'environ 0,014 Å dans la direction $\langle 111 \rangle$ changeant le groupe d'espace de $Fm\bar{3}m$ à $Pa\bar{3}$ tel que décrit par Santini *et al.* [56]. Cette phase à basse température est moins bien caractérisée que la structure fluorine car elle n'apparaît qu'à très basse température et les paramètres de maille de cette phase sont inconnus. Le déplacement des atomes d'oxygène induit par la distorsion Jahn-Teller est représenté sur la Figure 1.10.

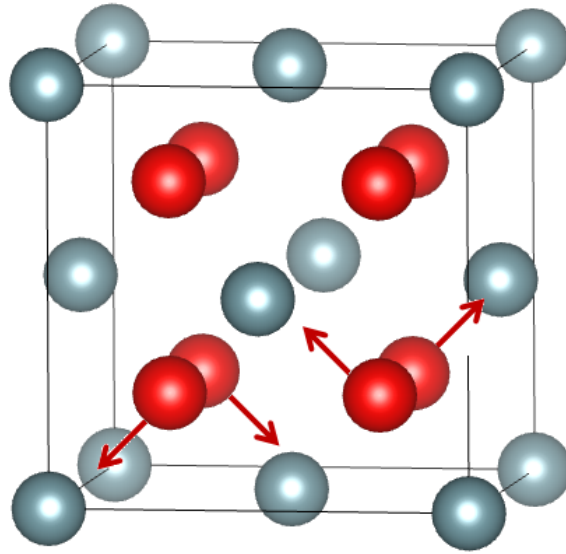


FIGURE 1.10 – Distorsion Jahn-Teller de la phase fluorine du dioxyde d'uranium. Les atomes d'oxygène sont déplacés suivant la direction des flèches.

Les calculs de structure électronique étant effectués de façon standard à 0 K, c'est vers cette phase que le calcul converge sauf si l'on fixe la symétrie fluorine. La structure Jahn-Teller a été étudiée pour la première fois en DFT+ U et en s'affranchissant des états métastables par Dorado [60]. D'après cette étude, la structure Jahn-Teller est trouvée plus stable de 0,6 meV/ UO_2 que la structure fluorine lorsque les symétries du système sont brisées.

1.3.1.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la phase fluorine avec la distorsion Jahn-Teller

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons de Caciuffo *et al.* [34] ont déterminé qu'une distorsion Jahn-Teller statique existe en-dessous de 30 K ce qui est responsable des propriétés électroniques et magnétiques de l' UO_2 en-dessous de 30 K.

Un ordre antiferromagnétique a été observé pour cette phase à basse température avec un moment magnétique de $1,74 \mu\text{B}/\text{atome d'uranium}$ [61, 62]. Cependant, la nature précise de l'ordre AFM a longtemps été objet de débat. Un ordre AFM de type $1\vec{k}$ a d'abord été suggéré par Allen [63, 64], dans lequel les moments magnétiques de l'uranium sont colinéaires et orientés dans les directions $\langle 100 \rangle$ de l'espace. Ensuite, un ordre AFM avec les moments orientés suivant les directions $\langle 110 \rangle$ (type $2\vec{k}$) a été proposé par Faber [62, 65]. Plus récemment, Burlet *et al.* [66] ont proposé un ordre AFM où les moments sont orientés dans les directions $\langle 111 \rangle$ (type $3\vec{k}$). L'ordre AFM $3\vec{k}$ a par la suite été observé de façon indirecte [57, 67]. Récemment, l'ordre $3\vec{k}$ a été observé directement par diffraction anormale de rayons X [58].

1.3.1.3 Propriétés élastiques de la phase fluorine avec la distorsion Jahn-Teller

Une estimation des constantes élastiques pour la phase d' UO_2 à basse température a été obtenue par Brandt [46] : $C_{11} = 400$ GPa, $C_{12} = 126$ GPa et $C_{44} = 59$ GPa. C'est une des seules études expérimentales de cette phase disponible dans la littérature, en plus de celles sur les propriétés magnétiques présentées dans le paragraphe précédent.

1.3.2 Structure cotunnite à haute pression

1.3.2.1 Propriétés cristallographiques de la phase cotunnite

Au-dessus d'une pression de 42 GPa, UO_2 cristallise dans la structure PbCl_2 comme cela a été montré par Idiri *et al.* [15] en EDXRD (Diffraction de Rayons X à Énergie Dispersive) et par Geng *et al.* [54] par calcul de structure électronique. La structure cotunnite est présentée sur la Figure 1.11.

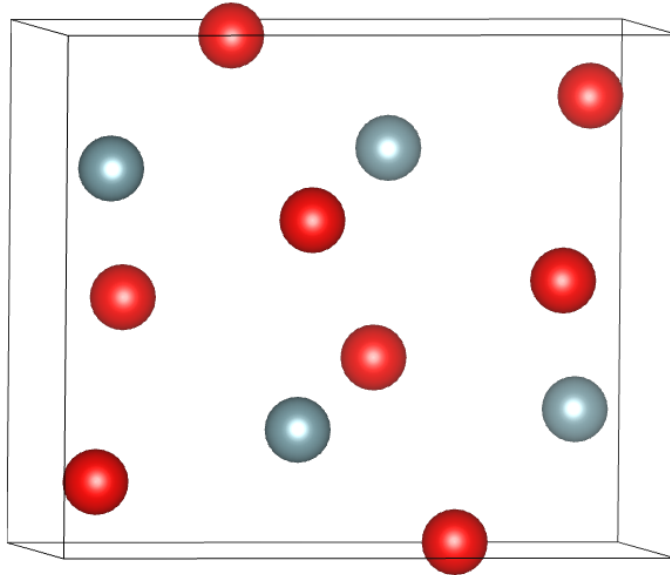


FIGURE 1.11 – Structure cotunnite : les sphères bleues et rouges représentent respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène.

Cette structure forme un réseau orthorhombique, son groupe d'espace est $Pnma$ (numéro 62) et son volume est de $130,92 \text{ \AA}^3$ à une pression de 42 GPa. La Figure 1.12 montre le changement de phase du dioxyde d'uranium à la pression de transition de 42 GPa [15] expérimentalement et 34 GPa par calcul de structure électronique.

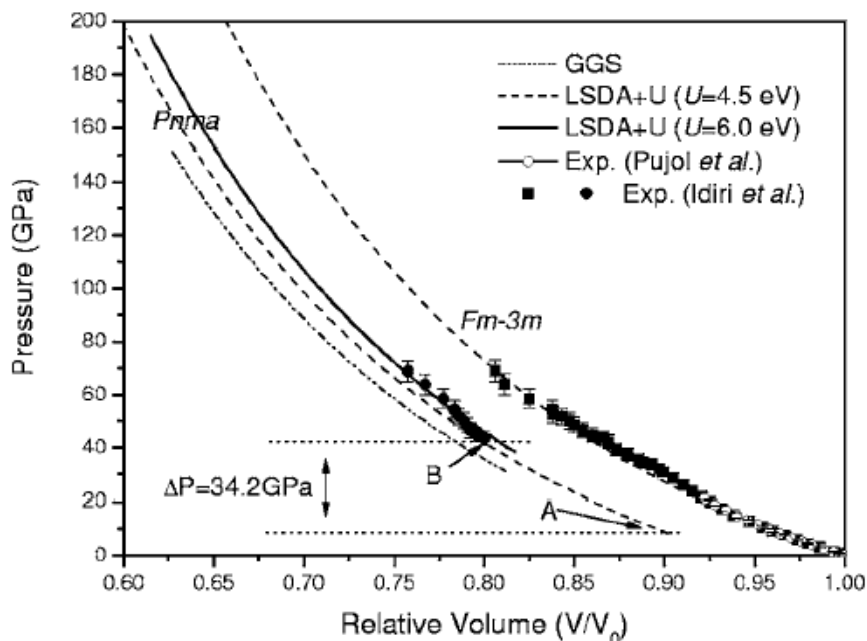


FIGURE 1.12 – Détermination par calcul de structure électronique de la pression sur le cristal d'UO₂ en fonction de la variation du volume. Le changement de phase pour le dioxyde d'uranium à haute pression est visible à 34 GPa [54]. Les résultats des calculs sont comparés aux résultats expérimentaux d'Idiri *et al.* [15].

La transition de phase à 42 GPa dans UO₂ est accompagnée d'une diminution du volume de 7 % avec une zone de transition étendue en fonction de la pression [15]. Ce type de transition est constaté sur plusieurs autres composés ayant une structure de type fluorine tels que BaF₂ et ZrO₂. Cette phase à haute pression a été trouvée sur tous les composés de dioxydes d'actinides excepté NpO₂ qui devient également orthorhombique mais cristallise dans le groupe d'espace *Cmcm*.

L'étude par calcul de structure électronique (LSDA+*U*) du comportement structural du dioxyde d'uranium sous pression par Geng *et al.* [54] est en bon accord avec l'étude d'Idiri *et al.* [15] comme on peut le voir sur la Figure 1.12. Il est cependant montré que la valeur standard du paramètre d'interaction Coulombienne $U = 4,5$ eV de la DFT+*U* pour UO₂ n'arrive pas à prédire la pression de transition de phase pour la structure *Pnma* tirée des expériences. Dans cette étude, la valeur de U a été ajustée à 6 eV pour représenter les valeurs expérimentales de la pression de transition. Le calcul avec un U ajusté à 6 eV donne une pression de transition de l'ordre de 34 GPa et une différence de volume entre les deux phases de 6,2 % (voir Figure 1.12) ce qui est proche des valeurs expérimentales d'Idiri *et al.* [15]. Cette étude très paramétrée peut donc être améliorée.

1.3.2.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la phase cotunnite

Les propriétés électroniques et magnétiques de la phase cotunnite ne sont pas connues expérimentalement. Geng *et al.* ont calculé les propriétés électroniques de la phase cotunnite [54] avec la méthode DFT+ U avec un paramètre U égal à 6 eV. A la pression de transition (34 GPa), la phase cotunnite a un gap beaucoup plus élevé que la phase fluorine, 0,8 eV pour la phase fluorine contre 2,4 eV pour la phase cotunnite. La DOS calculée pour la phase cotunnite est présentée sur la Figure 1.13.

Le gap pour la structure fluorine diminue fortement lorsque la pression augmente car l'écart entre la bande de valence et de conduction se réduit. Cependant, un gap de 1,4 eV est trouvé dans cette étude pour la structure fluorine à pression nulle, ce qui est assez éloigné du gap de 2,1 eV trouvé en GGA+ U [32] et par les expériences [31]. Le gap trouvé pour la phase cotunnite dans cette étude est donc probablement aussi assez loin de la valeur réelle.

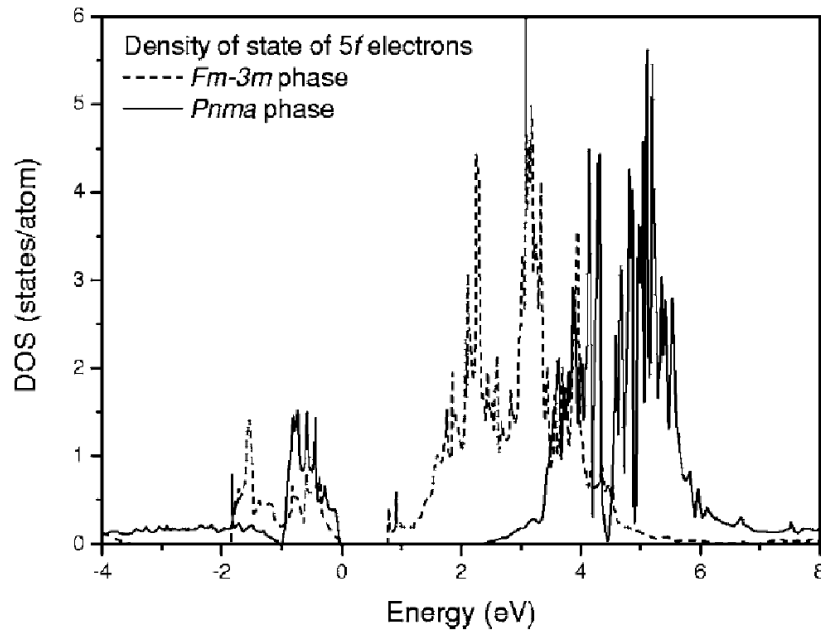


FIGURE 1.13 – Densité d'états calculée en LDA+ U pour la phase fluorine (traits pointillés) et cotunnite (traits pleins) [54].

1.3.2.3 Propriétés élastiques de la phase cotunnite

Les études expérimentales d'Idiri *et al.* [15] et de modélisation de Geng *et al.* [54] permettent d'avoir une estimation du module de compressibilité et des constantes élastiques de la phase cotunnite. Le module de compressibilité est estimé à 207 GPa et les constantes élastiques à $C_{11} = 396$ GPa, $C_{12} = 121$ GPa et $C_{44} = 213$ GPa pour l'étude d'Idiri *et al.* [15]. Pour

l'étude de Geng (DFT+ U), le module de compressibilité est de 193 GPa avec $U = 4,5$ eV et de 201 GPa avec $U = 6$ eV. Si l'on compare ces valeurs avec celles de la structure fluorine, on remarque que les résultats sont similaires excepté pour la valeur de la constante élastique C_{44} qui est très supérieure à celle de la phase fluorine (213 GPa au lieu de 64 GPa).

1.3.2.4 Propriétés thermodynamiques de la phase cotunnite

Des calculs de structure électronique de l'entropie et de la chaleur spécifique ont été réalisés sur la structure PbCl_2 par Wang *et al.* [18] afin de mieux comprendre le comportement de la phase cotunnite en fonction de la température. Ces résultats sont présentés sur la Figure 1.14 et sont comparés aux valeurs expérimentales [68, 69].

La chaleur spécifique d' UO_2 est en accord avec les expériences au-dessus de la température ambiante et devient proche de la limite de Dulong-Petit qui stipule que la capacité calorifique molaire limite des éléments solides est proche de trois fois la constante universelle des gaz parfaits. La même tendance a été observée par Sanati *et al.* [45]. Les résultats tirés de la densité d'états de phonons indiquent que les courbes de C_v pour les phases $Fm\bar{3}m$ et $Pnma$ sont semblables. Dans cette étude la transition de phase $Fm\bar{3}m \Rightarrow Pnma$ a aussi été étudiée en température avec des potentiels empiriques. Ceci n'a jamais été fait expérimentalement, il n'existe donc pas de diagramme de phase expérimental pression-température. Le diagramme de phase obtenu par le calcul est présenté sur la Figure 1.15

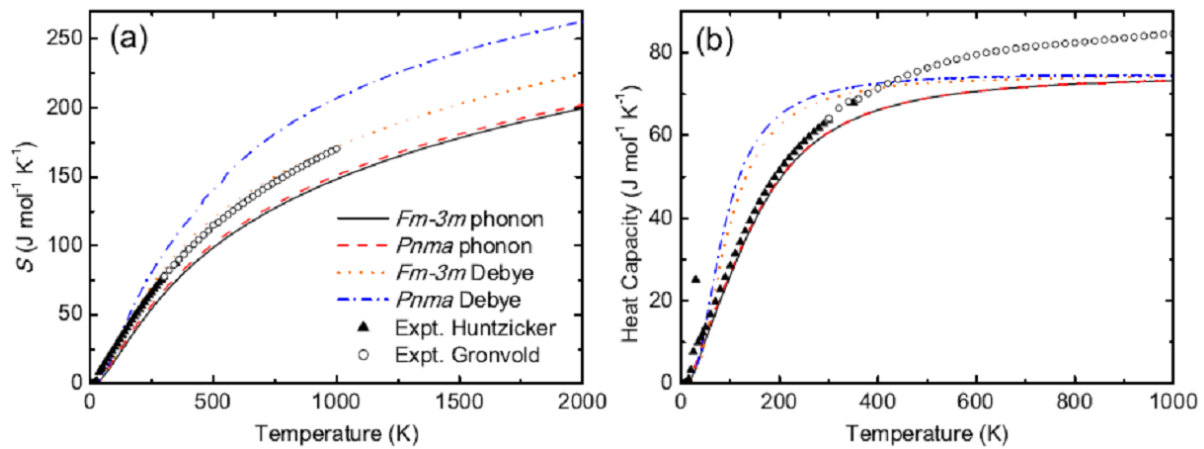


FIGURE 1.14 – (a) Entropie calculée en fonction de la température (b) Chaleur spécifique à volume constant en fonction de la température pour les phases $Fm\bar{3}m$ et $Pnma$ du dioxyde d'uranium à 0 GPa [18] comparée aux résultats obtenus expérimentalement [68, 69].

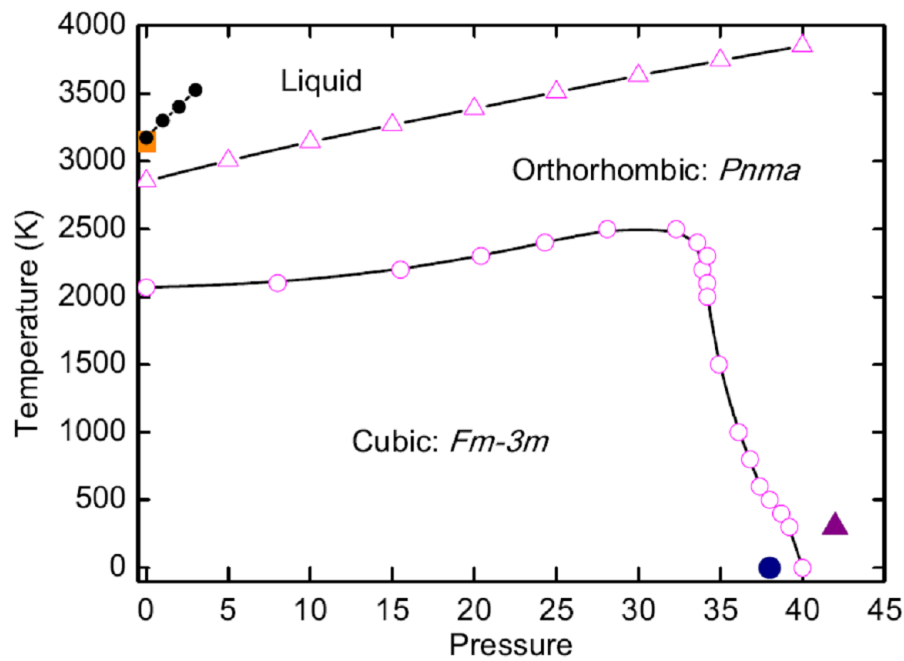


FIGURE 1.15 – Diagramme de phase Pression-Température du dioxyde d'uranium calculé par méthode de potentiels empiriques comparé à quelques points obtenus expérimentalement (carré orange pour la fusion et triangle violet pour les expériences en pression/température) et d'autres calculs (lignes pour les calculs en potentiels empiriques et rond bleu pour les calculs LDA+ U) [45].

1.3.3 Structures possibles de l' UO_2 à très haute pression

Le comportement du dioxyde d'uranium sous pression a été étudié depuis plusieurs années et des études utilisant l'EDXRD (Energy Dispersive X-Ray Diffraction) montrent qu'à très haute pression, l' UO_2 cristallise dans les groupes d'espace $Pnma$ et $Cmcm$ [38, 70, 71].

D'après l'étude de modélisation de Song *et al.* [72], au-dessus de la transition de phase obtenue à la pression de 42 GPa, de la phase fluorine à cotunnite, il semblerait que deux autres phases apparaissent à des pressions de 120 et 400 GPa. D'après cette publication, deux phases post-cotunnite pour UO_2 sont trouvées, elles sont présentées sur la Figure 1.16.

De 42 GPa jusqu'à 90 GPa la phase cotunnite devient instable et la phase $Cmc2_1$ apparaît (Figure 1.16 (b)) et devient stable au-dessus de 120 GPa. Ensuite à partir de 400 GPa, la phase $Cmcm$ apparaît (Figure 1.16 (c)). Ceci explique que les deux structures $Pnma$ et $Cmcm$ soient trouvées stables à haute pression dans différentes études de la littérature.

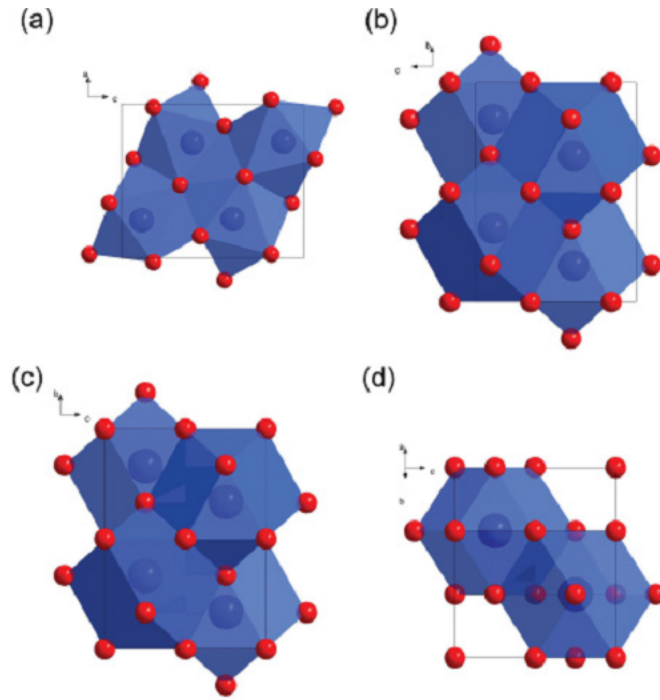


FIGURE 1.16 – Vues polyédrales des structures (a) $Pnma$, (b) $Cmc2_1$, (c) $Cmcm$, (d) $P63/mmc$ [72].

1.3.4 Structures possibles à pressions négatives

Il existe peu d'études concernant la structure d' UO_2 sous tension (pression négative). L'étude de modélisation par calcul de structure électronique et potentiels empiriques de Desai et Uberuaga [55] indique un changement de phase vers une phase de structure α - PbO_2 lorsque le cristal de dioxyde d'uranium est mis sous tension. L'étude en potentiels empiriques a permis de montrer que la transition de la phase fluorine à la phase α - PbO_2 , présentée sur la Figure 1.17, se produit pour une pression de -4,5 GPa et une température de 800 K. Cette étude montre que cette phase apparaît d'abord aux joints de grains, leur étude pourrait donc être d'un grand intérêt pour expliquer le comportement de la structure de l' UO_2 et des défauts ponctuels aux joints de grains. Cette phase α - PbO_2 (groupe d'espace 60) n'a cependant jamais été observée expérimentalement.

Pour vérifier que ce changement de phase n'était pas dû au potentiel empirique utilisé en dynamique moléculaire classique, des calculs de structure électronique ont été effectués [55]. La méthode DFT+ U a été utilisée toutefois sans la prise en compte des états métastables. La structure α - PbO_2 est également trouvée stable en DFT+ U pour les grands volumes ce qui confirme qu'il existe une transition de la structure fluorine pour des pressions négatives (volumes croissants). Les volumes pour lequel la phase α - PbO_2 devient la plus stable sont 178 \AA^3 avec le potentiel de Basak et 187 \AA^3 en DFT+ U .

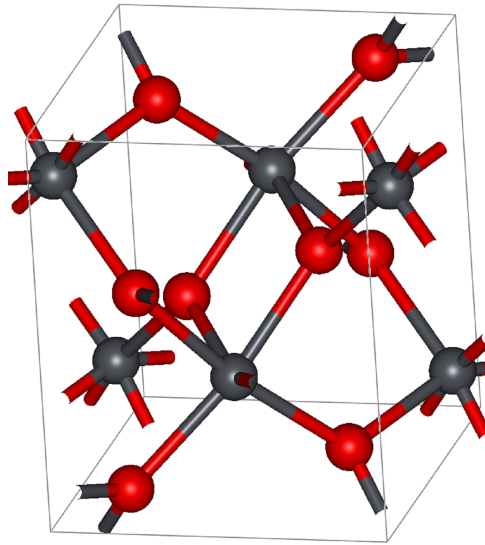


FIGURE 1.17 – Maille élémentaire de la phase α - PbO_2 du dioxyde d'uranium sous tension (groupe d'espace 60) [55]. En rouge les atomes d'oxygène et en gris les atomes d'uranium.

1.4 Propriétés des phases oxydées de l' UO_2

A des températures supérieures à la température ambiante, l' UO_2 est très sensible à l'oxydation. S'il est au contact de l'air, le combustible UO_2 s'oxyde en U_3O_8 ce qui entraîne un gonflement volumique correspondant principalement au changement de la masse volumique de l' UO_2 en celle de l' U_3O_8 . Les mécanismes d'oxydation ont été largement étudiés ces dernières années sur l' UO_2 vierge mais les structures cristallographiques des phases de l' UO_2 oxydées ne sont pas bien connues.

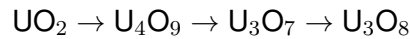
La première étape de l'oxydation débute par l'incorporation de très faibles quantités d'oxygène dans la structure de l' UO_2 pour former le composé UO_{2+x} qui a été observé expérimentalement par diffraction des rayons X en EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [73–75]. Le dioxyde d'uranium se transforme en UO_{2+x} avec la formation d'interstitiels d'oxygène, d'amas d'interstitiels d'oxygène, d'amas de Willis [76] et ensuite des cuboctaèdres d'interstitiels d'oxygène.

Ensuite, d'après plusieurs études [74, 77] UO_2 s'oxyde par la formation de deux composés intermédiaires : U_4O_9 et U_3O_7 . Plusieurs études ont montré que les phases UO_2 , U_4O_9 et U_3O_7 coexistaient dans les premiers temps de l'oxydation. La phase U_4O_9 , qui est la première phase de l'oxydation, est composée de cuboctaèdres d'interstitiels d'oxygène. L'énergie d'oxydation expérimentale de l' UO_2 vers U_4O_9 est d'environ -1,8 eV [78]. Pour les composés U_4O_9 il y a un déplacement significatif du sous-réseau oxygène, mais également une distorsion du sous-réseau uranium.

La phase U_3O_7 est la seconde phase de l'oxydation du dioxyde d'uranium. Cette phase cristallise dans une structure quadratique avec un rapport des paramètres de maille c/a proche de 1 soit un écart faible par rapport à la structure cubique. Les phases U_4O_9 et U_3O_7 se caractérisent par la présence d'arrangements ordonnés de défauts complexes d'oxygène tout en gardant une structure proche de la fluorine.

La transition vers la phase U_3O_8 est la dernière étape de l'oxydation. Ce passage de l' U_3O_7 à l' U_3O_8 engendre la destruction des pastilles de combustible dû au changement de masse volumique. Cette phase qui est la dernière du mécanisme d'oxydation a une masse volumique de $8,34 \text{ g.cm}^{-3}$ ce qui est plus faible que la structure fluorine du dioxyde d'uranium. Cette diminution de la masse volumique explique la dilatation volumique d'environ 37 % par rapport à la structure de l' UO_2 . Cette dilatation volumique est aussi expliquée par un gain en masse de 3,95 % [74] dû à l'apport de l'oxygène. L' U_3O_8 a une structure orthorhombique à température ambiante et une structure hexagonale à haute température [79].

La réaction d' UO_2 vers U_3O_8 est alors composée de trois étapes pour UO_2 vierge :



L'existence des différentes phases en fonction du rapport O/U est présentée dans le Tableau 1.3 pour UO_2 vierge [77].

Valeurs O/U	Phases
2,00 - 2,24	UO_{2+x} et $\alpha\text{-U}_4\text{O}_{9-y}$
2,24 - 2,25	$\alpha\text{-U}_4\text{O}_{9-y}$
2,25 - 2,33	$\alpha\text{-U}_4\text{O}_{9-y} + \text{U}_3\text{O}_7$
2,33	U_3O_7
2,33 - 2,60	$\text{U}_3\text{O}_{7+\alpha}\text{-U}_3\text{O}_{8-z}$
2,60 - 2,66	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_{8-z}$

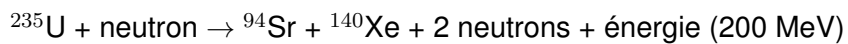
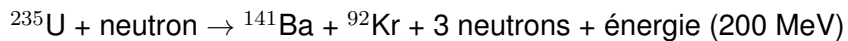
Tableau 1.3 – Phases existantes lors de l'oxydation de l' UO_2 en fonction du rapport O/U pour le combustible vierge à température ambiante.

Pour finir, l' U_3O_8 peut être oxydé en UO_3 sous certaines conditions de température et de pression partielle d'oxygène. L' U_3O_8 peut être oxydé à 500°C par l'oxygène, mais au-dessus de 750°C et même avec une pression partielle d'oxygène de 500 kPa, l' UO_3 se redécompose en U_3O_8 .

1.5 Dégâts d'irradiation

1.5.1 Évolution du combustible nucléaire UO_2 à l'échelle atomique en réacteur

En réacteur, lorsque le neutron percute l'atome d'uranium 235, il peut être capturé et l'énergie cinétique de ce neutron se répartit entre les 236 nucléons constituant maintenant son noyau. Cet atome devient instable et se décompose en deux fragments de masse à peu près équivalents ayant des énergies comprises entre 65 et 95 MeV qui, en ralentissant, créent des défauts ponctuels par cascades de déplacement. Voici deux exemples de réactions typiques de fission :



L'énergie dégagée par ces réactions se décompose en énergie cinétique des neutrons et des produits de fission (80 %) et en rayonnements β et γ . Les deux nucléides générés par la réaction de fission des noyaux lourds fissiles tels que ^{235}U , ^{239}Pu et ^{241}Pu sont appelés produits de fission. Ces produits ont des masses atomiques comprises entre 75 et 155 dont on peut voir la distribution sur la Figure 1.18.

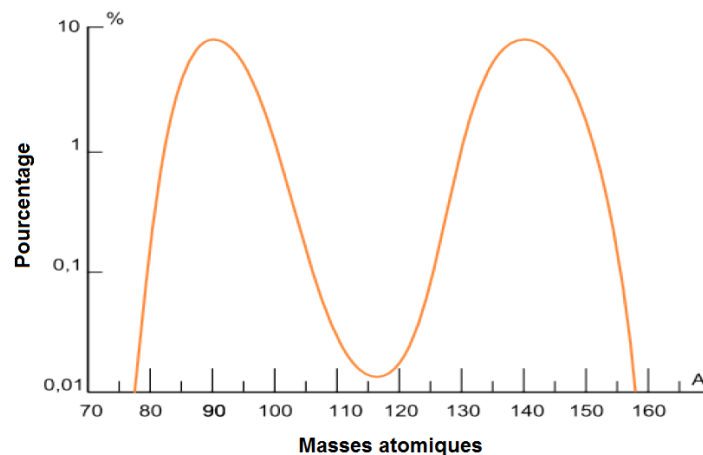


FIGURE 1.18 – Distribution des produits de fission de ^{235}U en fonction des masses atomiques.

On retrouve entre autres, le krypton, l'iode, le xénon ou le césium. Dans le combustible, 30 % des produits de fission sont des éléments gazeux [1], ils sont essentiellement des gaz rares comme le xénon ou le krypton. Ces gaz formés sont insolubles dans le combustible et se trouvent en quantité importantes après irradiation [2], ce qui provoque le gonflement des pastilles combustible.

1.5.2 Dégâts induits par les cascades de déplacement

Les produits de fission parcourent une distance de quelques microns avant de s'arrêter dans le combustible. Lors de leur déplacement dans la pastille, des collisions élastiques (régime élastique pour une énergie de collision $E_C < 100$ keV) et inélastiques (régime inélastique pour une énergie de collision $E_C > 100$ keV) se produisent, chacun de ces processus dépendant de l'énergie et de la nature du produit de fission. Des modèles permettant d'expliquer les phénomènes inélastiques (modèle de la pointe thermique [80, 81] et modèle d'explosion Coulombienne [82]) ont été développés dans les années 2000 mais ne sont pas présentés dans cette thèse. Nous nous intéressons ici aux collisions élastiques. Lors d'une collision élastique, il y a un transfert d'énergie cinétique direct entre l'ion incident (produit de fission) et l'atome du réseau. Le premier atome du réseau frappé est appelé PKA comme "primary knock-on atom". S'il a été frappé avec une énergie suffisante, supérieure au seuil de déplacement, il est éjecté de son site et se déplace dans le réseau. Ces énergies de seuil ont été déterminées expérimentalement par Soullard [83, 84] et sont pour l'oxygène et l'uranium respectivement de l'ordre de 20 eV et 40 eV. Les atomes du réseau mis en mouvement par le PKA provoquent à leur tour des déplacements, ce qui engendre une cascade de déplacement. Ces cascades peuvent se diviser en sous-cascades si l'énergie du PKA est suffisamment grande. Ceci crée une multitude de défauts à l'intérieur du combustible. Ces cascades peuvent être modélisées par simulation de dynamique moléculaire avec calcul des forces par potentiel empirique (dynamique moléculaire classique) pour aider à la compréhension de la formation des dégâts d'irradiation. La simulation des cascades de déplacement est une technique fréquemment utilisée pour modéliser la formation des dégâts d'irradiation du dioxyde d'uranium [85, 86]. Différentes étapes sont observées pendant une cascade de déplacement :

- La première est celle où de nombreuses collisions balistiques se produisent, elle dure environ 1 ps. Durant cette phase, l'énergie cinétique du premier atome touché (PKA) est distribuée par des collisions successives entre les atomes. De nombreuses lacunes sont créées et les atomes se déplaçant dans le réseau peuvent se recombinaison avec des lacunes, se placer en site interstitiel ou dans des positions anti-site du sous-réseau voisin.
- La seconde est l'étape de relaxation qui commence lorsque l'énergie cinétique des atomes est beaucoup plus petite que l'énergie du seuil de déplacement mais assez grande pour augmenter la température locale et provoquer une fusion partielle du cristal. Les atomes déplacés se relaxent vers un état d'équilibre et se recombinaison fréquemment avec des lacunes.
- La dernière est l'étape de recuit durant laquelle l'excès d'énergie cinétique près du cœur de la cascade est dissipé jusqu'à une homogénéisation totale de la température. Pendant cette

phase, la recombinaison atomique peut se produire par migration. Ceci réduit encore le nombre de défauts locaux et affecte leur distribution spatiale.

La modélisation des cascades de déplacement permet d'obtenir des lois de puissance pour calculer le nombre de défauts ponctuels créés, comme les paires de Frenkel ou les défauts de Schottky, en fonction de l'énergie du produit de fission incident. Par exemple, des lois de puissance ont été trouvées dans les études de van Brutzel [85] et Martin *et al.* [87]. Les valeurs de référence sont celles de Martin *et al.* [87] qui sont les plus récentes. Les lois de puissance données dans cet article sont les suivantes :

- $N_{Oxygen\ defects} = 8 \times E_0$
- $N_{Uranium\ defects} = 4 \times E_0$

Où E_0 est l'énergie initiale du PKA, $N_{Oxygen\ defects}$ le nombre de défauts oxygène et $N_{Uranium\ defects}$ le nombre de défauts uranium.

Les dégâts d'irradiation par cascades de déplacement créent des défauts à l'échelle atomique tels que des défauts ponctuels élémentaires (lacunes et interstitiels) ou des amas de lacunes et d'interstitiels.

1.5.3 Études des défauts ponctuels à l'échelle atomique

Expérimentalement, la nature des défauts présents dans l' UO_2 après irradiation peut être étudiée grâce à plusieurs méthodes comme la spectroscopie d'absorption X [73], les spectroscopie d'annihilation de positon [88] ou encore des mesures de conductivité électrique [89].

Les premières modélisations de la formation de défauts ponctuels ont été réalisées il y a une quarantaine d'années par potentiels empiriques [90]. Ces premières simulations de dynamique moléculaire avec des potentiels interatomiques permettaient déjà de décrire le comportement de défauts ou de produits de fission dans UO_2 . L'étude de Catlow [90] sur les défauts ponctuels et les propriétés électroniques du dioxyde d'uranium est une des toutes premières avec des potentiels interatomiques. Dans cette étude, les énergies de formation de lacunes et d'interstitiels ont été calculées. L'uranium et l'oxygène sont trouvés stables en position interstitielle (énergies de formation négatives) dans UO_2 stœchiométrique ce qui n'est pas en accord avec les résultats trouvés récemment par calcul de structure électronique [22, 91–97]. En revanche, Catlow [90] a trouvé que la migration de l'oxygène par mécanisme lacunaire est plus favorable que par mécanisme interstitiel dans UO_2 stœchiométrique, ce qui est en accord avec les expériences les plus récentes [98, 99]. La diffusion de l'uranium est quant à elle plus efficace par un mécanisme lacunaire en accord avec l'étude expérimentale de Whitton et Matzke [100]. Grâce à l'évolution des supercalculateurs, le calcul de structure électronique, et en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité, est devenu une méthode très utilisée pour étudier le

comportement des défauts ponctuels et des produits de fission à l'échelle atomique dans les matériaux combustibles à base d'actinides. Cette méthode précise permet de bien décrire le comportement du combustible à l'échelle atomique [101].

Nous présentons dans la partie suivante les résultats obtenus par différentes méthodes de modélisation à l'échelle atomique et nous comparons, lorsque cela est possible, avec les résultats obtenus expérimentalement.

1.5.3.1 Formation des défauts ponctuels dans l' UO_2

Les défauts ponctuels dans l' UO_2 ont été beaucoup étudiés par la théorie de la fonctionnelle de la densité depuis le début des années 2000 [22, 91–97, 102]. Les énergies de formation de défauts obtenues diffèrent cependant d'une étude à une autre principalement en raison de l'affinement des résultats grâce aux progrès des méthodes. Tout d'abord, les progrès des ressources informatiques a permis de passer des approximations standard LDA/GGA à des méthodes plus performantes comme la LDA+ U , GGA+ U et les fonctionnelles hybrides. Deuxièmement, certaines études de DFT+ U ne considèrent pas le problème de convergence vers les états métastables induit par ce formalisme, qui a été découvert quelques temps après le début des études de DFT+ U . Troisièmement, les énergies de référence pour les atomes d'oxygène et d'uranium utilisées pour les calculs d'énergies de formation sont différentes suivant les études. Pour finir, les états de charge des défauts n'ont été pris en compte que dans les études les plus récentes.

Dans les études de Crocombette *et al.* [102] de 2001 et Freyss *et al.* [92] de 2005, les calculs ont été effectués respectivement en LDA et GGA standard, sur des défauts ponctuels neutres avec des petites supercellules de 24 atomes. En 2006, avec les progrès des supercalculateurs, Iwasawa *et al.* [97] ont étudiés les défauts ponctuels neutres en GGA+ U avec des supercellules de 96 atomes, mais sans prendre en compte le problème de la convergence vers les états métastables. Ensuite, Dorado *et al.* [93, 96] ont utilisé la méthode GGA+ U associée à la méthode de contrôle des matrices d'occupation électroniques pour étudier les défauts interstitiels et lacunaires neutres jusqu'au défaut de Schottky dans des supercellules de 96 atomes. Dans toutes les études citées ci-dessus, les potentiels chimiques des atomes d'oxygène et d'uranium dans l' UO_2 , qui interviennent dans l'expression des énergies de formation, ont été gardés constants à leur valeur dans la molécule d' O_2 pour les défauts oxygène et dans l'uranium métallique ($\text{U-}\alpha$) pour les défauts uranium.

Trois études sur les défauts chargés dans l' UO_2 dans des supercellules de 96 atomes ont été publiées récemment, deux par Crocombette *et al.* [91, 95] et une par Nerikar *et al.* [94]. Crocombette *et al.* ont utilisé les méthodes GGA+LHFCE [91] (fonctionnelle hybride :

voir partie 2.4.1) et GGA+ U [95] combinées avec la méthode du U -ramping pour étudier les différents défauts neutres et chargés jusqu'au défaut de Schottky. Nerikar *et al.* [94] ont utilisé la méthode GGA+ U pour étudier des défauts similaires mais sans méthode permettant de s'assurer de la convergence vers l'état fondamental du système. Les énergies de référence des atomes d'oxygène et d'uranium utilisés pour le calcul des énergies de formation sont différentes selon les études. Crocombette [91] a étudié la sur-stœchiométrie en fixant le potentiel chimique de l'oxygène dans l' UO_2 à celui dans la molécule d' O_2 . Dans les deux autres études [94, 95], la sur-stœchiométrie a été prise en compte de la même façon que dans l'étude de Crocombette alors que pour la sous-stœchiométrie le potentiel chimique de l'uranium dans l' UO_2 est fixé à sa valeur dans l'uranium α .

Dans l'étude GGA+ U de Crocombette [95], la lacune d'uranium chargée 4- est trouvée comme étant le défaut le plus stable pour l' UO_2 sur-stœchiométrique pour l'énergie de Fermi au milieu du gap, avec une énergie de formation très négative. Dans l'étude de Nerikar *et al.* [94], l'interstitiel d'oxygène chargé 2- est trouvé le plus stable pour l'énergie de Fermi au milieu du gap dans les cas sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique. La lacune d'uranium chargée 4- est trouvée 2 eV moins stable que l'interstitiel. Ces résultats différents peuvent être dû à la convergence vers des états métastables et aux différents potentiels chimiques utilisés pour le calcul des énergies de formation.

Pour s'affranchir des problèmes d'énergies de référence des atomes d'oxygène et d'uranium, on peut comparer les énergies de formation des défauts stœchiométriques (paires de Frenkel et défaut de Schottky) qui ne dépendent pas de celles-ci. Les résultats des différentes études de DFT+ U pour les défauts stœchiométriques sont présentés dans le Tableau 1.4 [91, 94, 95, 103]. Les différents résultats correspondent :

- premièrement au calcul dans une seule supercellule des défauts non liés, c'est-à-dire la lacune et l'interstitiel en position de troisième voisins.
- deuxièmement à l'addition des énergies des défauts neutres (par exemple, $E_f(\text{V}_\text{O}^0) + E_f(\text{I}_\text{O}^0)$ pour la paire de Frenkel d'oxygène neutre).
- troisièmement à l'addition des énergies de formation des défauts chargés (par exemple, $E_f(\text{V}_\text{O}^{2+}) + E_f(\text{I}_\text{O}^{2-})$ pour la paire de Frenkel d'oxygène chargée).

	Énergies de formation (eV)		
	PF_O	PF_U	Schottky
Andersson <i>et al.</i> [103] (LDA+ U)			
Une supercellule	3,4	-	6,4
Neutre séparé	5,3	-	10,2
Chargé séparé	3,3	-	6,0
Nerikar <i>et al.</i> [94] (GGA+ U)			
Neutre séparé	4,0	15,1	7,6
Chargé séparé	2,7	-	3,9
Crocombette [95] (GGA+ U)			
Neutre séparé	7,0	-	11,8
Chargé séparé	4,2	-	6,4
Crocombette <i>et al.</i> [91] (LHFCE)			
Neutre séparé	6,4	-	9,9
Chargé séparé	4,8	-	5,8

Tableau 1.4 – Énergies de formation des paires de Frenkel oxygène et uranium (PF_O et PF_U) et du défaut de Schottky non liés obtenues par calcul de structure électronique. Comparaison des résultats obtenus dans une seule supercellule ("Une supercellule") avec ceux issus de l'addition des énergies de formation des défauts neutres et chargés calculées dans des supercellules différentes ("séparé").

D'après ces études, on remarque une baisse des énergies de formation des paires de Frenkel et du défaut de Schottky lorsque les défauts sont considérés chargés par rapport aux défauts neutres. Ceci veut dire que le système est plus stable lorsqu'il n'y a que des ions U^{4+} dans le système. Lorsque la charge n'est pas compensée, des ions U^{3+} et U^{5+} sont créés dans la supercellule, ce qui semble créer des interactions non favorables. D'après l'étude d'Andersson *et al.* [103], les résultats obtenus en prenant en compte les défauts chargés dans deux supercellules séparées sont en bon accord avec les résultats calculés dans une supercellule. La taille des supercellules de 96 atomes semble donc être suffisante pour l'étude de ces défauts. On observe que les énergies de formation de défauts en LDA+ U sont plus grandes que celles obtenues en GGA+ U comme cela était attendu, à cause de la surestimation des liaisons chimiques en LDA [26, 27].

Les énergies de formation de défauts ponctuels obtenues expérimentalement par différents auteurs [104–109] sont présentées dans le Tableau 1.5. Ce sont les seules valeurs avec lesquelles les résultats de calcul de structure électronique peuvent être comparés.

	Énergies de formation (eV)		
	PF _O	PF _U	Schottky
Clausen [104] (1984)	4,6 ±0,5	-	-
Murch and Catlow [105] (1987)	4,1	-	-
Matzke [106] (1987)	3,5 ±0,5	9,5	6,5 ±0,5
Staicu [108] (2005)	3,8 ±0,5	5,1	-
Konings [109] (2013)	3,3	-	-

Tableau 1.5 – Énergies de formation des paires de Frenkel oxygène et uranium (PF_O et PF_U) et du défaut de Schottky non lié obtenues expérimentalement.

On voit dans le Tableau 1.5 que les énergies de formation des paires de Frenkel diminuent de l'étude la plus ancienne à la plus récente. L'énergie obtenue pour la paire de Frenkel d'oxygène dans l'étude la plus récente par Konings *et al.* [109] (3,3 eV) est proche des résultats de DFT+*U*. L'énergie de la paire de Frenkel d'uranium est moins connue, avec seulement deux études expérimentales [106, 108]. Pour le défaut de Schottky, une seule valeur expérimentale est disponible dans la littérature [106] qui est plus grande que les résultats de GGA+*U*. Les résultats de LDA+*U* pour la paire de Frenkel oxygène et pour le défaut de Schottky sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que ceux de GGA+*U*. Ceci peut-être cependant dû à des compensations d'erreur en LDA. Il est difficile de conclure quant à la qualité relative des deux méthodes (LDA, GGA), la comparaison calcul/expérience étant extrêmement difficile car il est compliqué de fixer les conditions stœchiométriques expérimentales.

1.5.3.2 Auto-diffusion des défauts ponctuels dans l'UO₂

L'auto-diffusion des défauts ponctuels neutres dans l'UO₂ a été étudiée par plusieurs auteurs par calcul de structure électronique [39, 96, 103, 110, 111] et expérimentalement [105, 106, 112–120]. Les énergies d'activation à la diffusion d'un défaut peuvent être calculées comme la somme de l'énergie de formation et de l'énergie de migration du défaut. Les énergies de formation de défauts peuvent être obtenues de différentes façon, soit directement à partir du calcul de structure électronique, soit à partir d'un modèle de défaut ponctuel [121, 122] comme dans les études de Dorado *et al.* [110] et Andersson *et al.* [103].

Les résultats obtenus sur l'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium sont présentés dans le Tableau 1.6.

Énergies d'activation à la diffusion de l'oxygène (eV)		
Modélisation	Lacune	Interstitial
Dorado 2011 (UO_{2-x}) [111]	0,67	0,88
Dorado 2012 [96]	-	0,63
Expériences	Lacune	Interstitial
Belle 1969 [114]	-	1,0 - 1,3
Kim 1981 (UO_{2-x}) [119]	$0,51 \pm 0,13$	-
Matzke 1987 [106]	0,5 - 0,6	0,8 - 1,0
Dorado 2011 (UO_{2-x}) [111]	-	$0,75 \pm 0,08$
Énergies d'activation à la diffusion de l'uranium (eV)		
Modélisation	UO_2 stœchiométrique	UO_{2+x}
Andersson 2011 [103]	7,2	4,2
Dorado 2012 [96]	3,1 - 3,9	-
Expériences	UO_2 stœchiométrique	UO_{2+x}
Belle 1969 [114]	2,3 - 4,5	3,0 - 4,6
Matzke 1987 [106]	5,6	2,6

Tableau 1.6 – Énergies d'activation à la diffusion de l'oxygène et de l'uranium obtenues par calcul de structure électronique et expérimentalement.

On voit dans le Tableau 1.6 qu'il existe un bon accord entre les études expérimentales les plus récentes et les études de modélisation pour la diffusion de l'oxygène dans l' UO_2 . On constate que l'oxygène migre légèrement plus facilement par mécanisme lacunaire que par mécanisme interstitiel. La migration dépend donc de la disponibilité des lacunes et donc de la stœchiométrie du matériau. Pour la diffusion de l'uranium, les résultats varient beaucoup suivant les études et il est difficile de comparer les études expérimentales avec les études de modélisation. Des études plus poussées sont nécessaires avec des conditions expérimentales bien contrôlées et des calculs à différentes stœchiométries pour mieux comprendre la diffusion de l'uranium.

D'après ces différentes études, les énergies d'activation les plus basses sont trouvées pour les défauts oxygène ce qui confirme que l'oxygène est plus mobile que l'uranium dans UO_2 . Ces résultats peuvent être également comparés avec les résultats expérimentaux de Soullard [83] où des énergies de migration de la lacune et de l'interstitiel d'uranium respectivement de 2 eV et 0,3 eV ont été trouvées. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles obtenues par calcul de structure électronique et les autres résultats d'expériences et il est difficile d'expliquer

cette différence.

1.6 Comportement des produits de fission gazeux et de l'hélium

1.6.1 Incorporation des produits de fission gazeux et de l'hélium

Nous avons principalement étudié dans cette thèse les produits de fission gazeux, et plus particulièrement le krypton car son comportement a été très peu étudié par calcul de structure électronique. Nous avons également déterminé les énergies d'incorporation du xénon et de l'hélium dans l' UO_2 qui est produit par la décroissance alpha. On se limitera donc ici à la littérature sur l'hélium, le xénon et le krypton à l'état atomique.

Les gaz rares sont insolubles dans le combustible nucléaire, ils forment donc des bulles de gaz qui conduisent à la modification des propriétés de la pastille combustible. Nous cherchons alors à comprendre le début de la formation des bulles de gaz par migration atomique. L'insolubilité des gaz rares a été montrée expérimentalement [123, 124] et par modélisation [106, 121]. Le xénon et le krypton sont insolubles dans l' $\text{UO}_{2\pm x}$ entre 400 K et 2000 K pour x compris entre -0,02 et 0,02 comme ceci a été trouvé expérimentalement [123, 124]. Les calculs de Lidiard [121] et Matzke [106] montrent que l'hélium est insoluble dans l' UO_{2-x} entre 400 K et 2000 K et dans UO_{2+x} à haute température.

Les énergies d'incorporation des gaz rares dans les différents défauts sont difficiles à obtenir expérimentalement. Pour obtenir ces données, des techniques de modélisation à l'échelle atomique peuvent être utilisées, particulièrement les méthodes de calcul de structure électronique.

L'incorporation des produits de fission en position interstitielle est la plus simple à modéliser par calcul de structure électronique, car elle ne nécessite pas de créer des défauts dans le réseau UO_2 . Sur la Figure 1.19 sont présentés les résultats d'énergie d'incorporation de plusieurs gaz rares en position interstitielle et les énergies de solution de plusieurs gaz rares dans les trois défauts de Schottky obtenus par Thompson et Wolverton [125] avec la méthode DFT+ U . L'énergie d'incorporation correspond à l'énergie nécessaire pour incorporer une impureté dans un défaut déjà créé alors que l'énergie de solution correspond à la somme de l'énergie nécessaire pour créer le défaut et de l'énergie nécessaire pour incorporer l'impureté dans le défaut (voir partie 2.10.7 du Chapitre 2). On voit sur la Figure 1.19 que plus le rayon ionique de l'atome de gaz rare est grand et plus l'énergie d'incorporation est élevée. L'énergie de solution des atomes de gaz rares dans les défauts de Schottky augmente légèrement lorsque la taille du gaz rare augmente. L'augmentation de la taille du gaz rare change aussi la préférence énergétique de la configuration structurale du défaut de Schottky comme on peut

le voir sur la Figure 1.19. On remarque que la configuration BSD2 est 0,76 eV plus stable que la configuration BSD1 alors que, lorsque le xénon est incorporé, la configuration BSD1 est préférée à la BSD2.

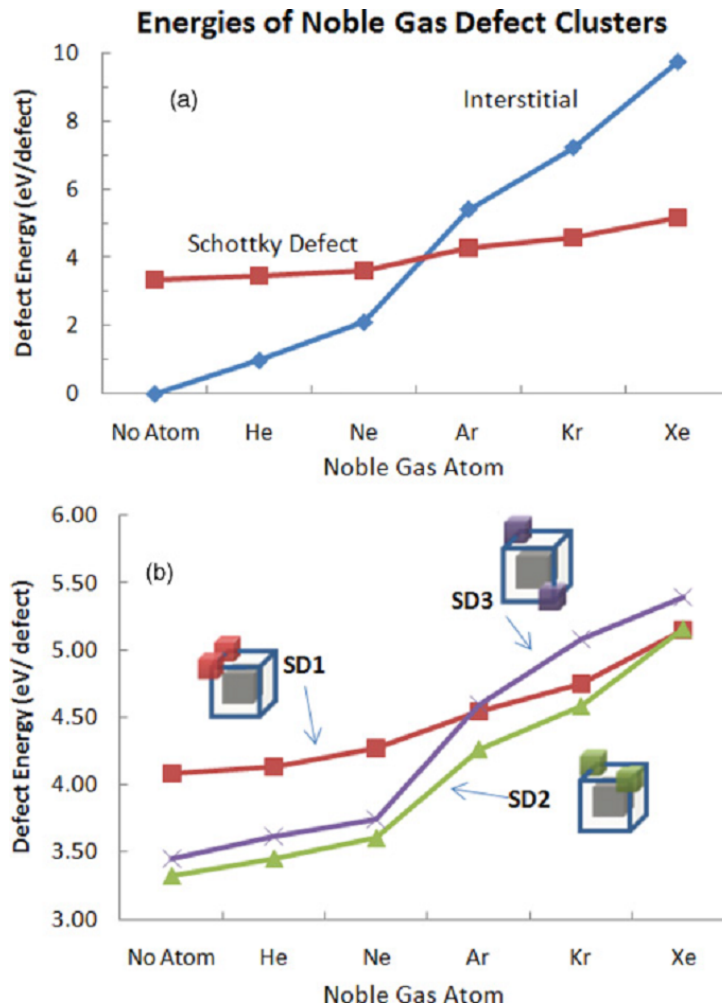


FIGURE 1.19 – (a) Énergies d'incorporation des interstitiels de gaz rares et énergies de solution des gaz rares dans des défauts de Schottky. (b) Énergies de solution de différents gaz rares dans les trois configurations de défauts de Schottky [125].

D'après l'étude de Brillant *et al.* [126], l'incorporation de la plupart des produits de fission dans la lacune d'uranium est la plus favorable (He, Kr...). Seuls l'iode et le xénon sont trouvés plus stables respectivement dans un défaut de Schottky et la bi-lacune U-O. D'après les études en potentiels empiriques de Lidiard [121] et Matzke [106] pour le groupe des produits de fission volatils, les énergies de solution sont toujours positives excepté pour l'hélium dans une lacune d'uranium, l'iode et le krypton dans la bilacune U-O pour UO_2 sur-stœchiométrique. Ces études ne sont pas en accord avec les résultats trouvés par B. Dorado [60] où le défaut de Schottky BSD2 est toujours trouvé comme le site le plus favorable pour l'incorporation des gaz rares et de l'iode.

Plusieurs autres études sur l'incorporation et la solution du krypton dans le dioxyde d'uranium par calcul de structure électronique ont été publiées [24, 125, 127, 128]. Dans l'étude de Tian *et al.* [24], l'énergie de solution du krypton dans l' UO_2 est trouvée la plus basse dans la bilacune U-O pour UO_2 stœchiométrique et dans le défaut de Schottky pour UO_{2-x} . L' UO_2 sur-stœchiométrique n'a pas été étudié dans cet article. Thompson et Wolverton [125] ont étudié l'évolution des agrégats de gaz dans l' UO_2 . Cette étude montre que les gaz rares, comme le krypton, tendent à créer des agrégats au lieu de rester isolés dans le réseau.

1.6.2 Diffusion des produits de fission gazeux et de l'hélium

1.6.2.1 Diffusion de l'hélium

L'hélium a fait l'objet de plusieurs études expérimentales [129–135] et de modélisation [128, 136–140]. Des énergies d'activation à la diffusion de l'hélium entre 0,15 eV et 2,00 eV ont été obtenues [130, 141]. La gamme des valeurs obtenues est très étendue, les résultats expérimentaux sont donc difficiles à interpréter. C'est pourquoi un grand nombre d'études pour la diffusion de l'hélium par calcul de structure électronique ont été réalisées afin d'aider à cette interprétation.

Certaines études expérimentales montrent que la migration de l'hélium d'un site interstitiel vers un site lacunaire est favorable [131]. L'hélium a été étudié avec plusieurs approches de modélisation. Une des toutes premières est celle de Grimes *et al.* [136] avec des potentiels empiriques. Dans cette étude, des énergies de solution et de migration ont été calculées. Il est trouvé que l'hélium entre dans le réseau de façon exothermique car les énergies de solution en interstitiel, lacune d'uranium et lacune d'oxygène sont négatives. La localisation de l'hélium dans une lacune d'uranium facilite l'incorporation de l'hélium par rapport à un site interstitiel de 0,1 eV. Au contraire, l'association avec une lacune d'oxygène augmente l'énergie de solution de 0,1 eV. Ceci veut dire que l'association de l'hélium avec une lacune d'uranium est favorable, comme cela est montré dans l'étude de Guilbert *et al.* [131]. Dans cette étude, des profils de concentration en hélium NRA (Nuclear Reaction Analysis) ont été obtenus à partir de recuits d'échantillon à différentes températures et ont été couplées au logiciel de calcul SRIM (the Stopping and Range of Ion in Matter) pour obtenir la nature du défaut dans lequel l'hélium était incorporé. Dans l'étude en DFT standard de Yun *et al.* [137] il a aussi été trouvé que l'hélium se déplaçait spontanément vers un site lacunaire uranium lorsqu'il est positionné dans un site interstitiel. Ceci veut dire que l'hélium a tendance à se déplacer vers les lacunes. Ce résultat est cohérent avec les études de Guilbert *et al.* [131], Grimes *et al.* [136], Petit *et al.* [140] et Crocombette *et al.* [128]

Un calcul en température (1200 K) a été réalisé dans l'étude de Yun *et al.* [137] et une

énergie d'activation pour la migration de l'hélium de 2,09 eV a été trouvée ce qui est proche de la valeur expérimentale de Roudil *et al.* [130]. L'étude de Yun *et al.* [137] montre aussi que l'hélium a tendance à former des bulles dans le combustible UO_2 .

1.6.2.2 Diffusion du xénon

Le comportement du xénon dans l' UO_2 a également été étudié par de nombreux auteurs expérimentalement [106, 123, 124, 142–147] comme par modélisation [103, 148–158].

Tout d'abord, les sites d'incorporation du xénon ont été étudiés. Il est difficile expérimentalement de savoir dans quels défauts le xénon est incorporé. Dans l'étude de Martin *et al.* [146] par spectroscopie d'absorption X (SAX), aucune liaison Xe-O ou Xe-U n'a été observée. Cependant, ces liaisons sont peut être trop faibles pour être observées car le xénon est un atome à couche complète qui forme difficilement des liaisons chimiques avec d'autres atomes. Des bulles de gaz de xénon ont été observées dans cette étude, ce qui veut dire que le xénon tend à s'agréger pour former des bulles. Comme il est difficile d'étudier expérimentalement l'incorporation du xénon dans le dioxyde d'uranium, des études de modélisation ont été réalisées.

D'après l'étude de modélisation par potentiels empiriques de Nerikar *et al.* [148], le site dans lequel l'énergie de solution est la plus faible pour le xénon dans l' UO_2 stœchiométrique est un défaut de Schottky lié. Dans l' UO_2 sur-stœchiométrique (UO_{2+x}), le site pour lequel l'énergie de solution est la plus faible est la lacune d'uranium.

L'étude de Ball *et al.* [150] montre que le xénon est aussi piégé préférentiellement dans les Schottky pour UO_{2-x} , dans les bi-lacunes U-O ou les Schottky dans l' UO_2 stœchiométrique, et dans les lacunes d'uranium dans UO_{2+x} . Ball *et al.* [150] et Nerikar *et al.* [148] ont trouvé les mêmes sites pièges pour l'incorporation du xénon que dans l'étude par calcul de structure électronique d'Andersson *et al.* [103] pour les différentes stœchiométries.

Dans l'article expérimental sur la diffusion du xénon par Michel *et al.* [145], il a été montré que le xénon a tendance à former des bulles de gaz. En effet, des populations de bulles de gaz de tailles comprises entre $0,9 - 1,0 \pm 0,2$ nm et $1,1 - 1,2 \pm 0,2$ nm ont été observées. Les énergies d'activation pour la diffusion du xénon dans l' UO_2 ont aussi été déterminées dans cette étude et sont présentées dans le Tableau 1.7. Ces résultats sont comparés à différents résultats expérimentaux plus anciens [143, 159–161] et de modélisation par calcul de structure électronique [103, 156].

La diffusion du xénon est obtenue à partir de l'expression suivante :

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (1.1)$$

avec D_0 le pré-facteur, E_a l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la tem-

pérature.

Les résultats du Tableau 1.7 montrent que plus la sur-stœchiométrie est élevée et plus l'énergie d'activation à la diffusion du Xe est basse. Ceci est dû à la plus grande quantité de lacunes d'uranium en sur-stœchiométrie. De plus, on remarque que les pré-facteurs D_0 sont plus faibles en sur-stœchiométrie que pour UO_2 stœchiométrique, qui sont eux aussi plus faibles qu'en sous-stœchiométrie. Le pré-facteur peut alors être une donnée fournissant des informations sur la stœchiométrie du matériau.

Expériences	D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a (eV)
Davies et Long [159] UO_2	$7,6 \cdot 10^{-10}$	3,04
Cornell [160] UO_2	$2,1 (\pm 1,1) \cdot 10^{-8}$	$3,95 \pm 0,61$
Miekeley et Felix [143] UO_{2-x}	$(4 - 16) \cdot 10^{-2}$	$6,0 \pm 0,1$
Miekeley et Felix [143] UO_2	$(5 - 500) \cdot 10^{-6}$	$3,9 \pm 0,4$
Miekeley et Felix [143] UO_{2+x}	$(1 - 10000) \cdot 10^{-12}$	$1,7 \pm 0,4$
Kaimal <i>et al.</i> [161] UO_2	$2,9 \cdot 10^{-12}$	2,87
Michel <i>et al.</i> [162] bulk (UO_2)	$2,0 \cdot 10^{-11}$	3,1
Michel <i>et al.</i> [162] surface (UO_{2+x})	$3,9 \cdot 10^{-13}$	2,1
Modélisation	D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a (eV)
Andersson <i>et al.</i> [103] UO_{2-x}	-	7,12
Andersson <i>et al.</i> [103] UO_2	-	6,04
Andersson <i>et al.</i> [103] UO_{2+x}	-	2,97
Andersson <i>et al.</i> [156] UO_{2-x}	$9,17 \cdot 10^{-6}$	5,84
Andersson <i>et al.</i> [156] UO_2	$3,17 \cdot 10^{-9}$	3,94
Andersson <i>et al.</i> [156] UO_{2+x}	$2,21 \cdot 10^{-8}$	2,73

Tableau 1.7 – Résultats expérimentaux pour la diffusion du xénon dans l' UO_2 . D_0 correspond au facteur pré-exponentiel ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et E_a correspond à l'énergie d'activation (eV).

1.6.2.3 Diffusion du krypton

Peu d'études ont été réalisées pour le comportement du krypton dans le dioxyde d'uranium qui est moins abondant dans le combustible et qui est souvent considéré comme se comportant de la même manière que le xénon. Expérimentalement, seulement deux études donnant des lois de diffusion d'Arrhenius pour le krypton ont été publiées, une par Auskern [163] et une plus récente par Michel *et al.* [162]. L'étude de Michel *et al.* [162], consistant à recuire un échantillon d' UO_2 implanté avec du Xe ou du Kr, a été réalisée pour étudier la diffusion du xénon et du krypton dans l' UO_2 . Les énergies d'activation du xénon et du krypton à la surface et dans le

réseau UO_2 ont été déterminées. Le Tableau 1.8 donne les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation à la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium obtenus à travers différentes études expérimentales.

Expériences	D_0 ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	E_a (eV)
Auskern [163]	$4,9.10^{-8}$	3,2
Michel <i>et al.</i> [162] bulk (UO_2)	$6,7.10^{-17}$	1,4
Michel <i>et al.</i> [162] surface (UO_{2+x})	$2,7.10^{-10}$	2,7

Tableau 1.8 – Résultats expérimentaux pour la diffusion du krypton dans l' UO_2 . D_0 correspond au facteur pré-exponentiel ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et E_a correspond à l'énergie d'activation (eV).

On observe dans ce tableau que l'énergie d'activation du krypton est de 1,4 eV dans le réseau (qui correspondrait à UO_2 stœchiométrique) et 2,7 eV à la surface (qui correspondrait à UO_2 sur-stœchiométrique). Ce résultat est relativement inattendu car l'énergie d'activation pour la diffusion du krypton dans UO_{2+x} devrait être plus basse que dans l' UO_2 stœchiométrique du fait de la présence de lacunes d'uranium. On remarque cependant un pré-facteur très faible pour la diffusion du Kr dans le "bulk" (UO_2 stœchiométrique) dans l'étude de Michel *et al.* [162]. Comme le coefficient de diffusion D est égal à $D_0 e^{\frac{-E_a}{kT}}$, la faible valeur de l'énergie d'activation est compensée par la faible valeur de du pré-facteur. Le coefficient de diffusion reste donc tout de même plus élevé dans le cas stœchiométrique que dans le cas sur-stœchiométrique.

Il n'existe pas d'étude par calcul de structure électronique publiée pour la diffusion du krypton dans l' UO_2 mais il existe une étude effectuée avec des potentiels empiriques par Catlow [164]. Dans l'article de Catlow, des énergies d'activation à la diffusion du krypton de 5,1 eV, 9,2 eV et 5,1 eV ont été calculées respectivement pour la migration en interstitiel, et la migration assistée par des trilacunes neutres et chargées.

Pour finir, une étude sur le relâchement et la migration du krypton a aussi été réalisée par dynamique d'amas par Skorek *et al.* [165]. Dans cette étude, les courbes de relâchement obtenues lors des recuits réalisés dans l'étude de Michel *et al.* [162] ont été reproduites par calcul de dynamique d'amas. Ces calculs permettent de donner des indications sur les mécanismes de relâchement. Il est trouvé que le relâchement initial du krypton devrait se faire par mécanisme interstitiel puis ensuite par mécanisme lacunaire à l'aide de bi-Schottky. Ce type de modélisation par dynamique d'amas se place à l'échelle pertinente pour comprendre le relâchement des gaz mais aussi pour faire le lien avec les codes de performances combustibles à l'échelle de la pastille ou du crayon. Cette méthode se nourrit de paramètres provenant de calculs à l'échelle atomique tels que les énergies de formation de défauts ou les énergies de migration du krypton.

1.7 Conclusions

Les résultats disponibles dans la littérature concernant les différentes phases du dioxyde d'uranium, leurs propriétés et le comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans l' UO_2 ont été présentés dans cette partie. Les propriétés structurales, électroniques et élastiques ont été beaucoup étudiées expérimentalement et par modélisation pour la phase fluorine de l' UO_2 . Cependant, les phases à basses températures ou à hautes pressions ont été beaucoup moins étudiées et nécessitent des études plus poussées afin de comprendre leur propriétés. Les composés oxydés de l' UO_2 quant à eux nécessitent encore des études pour bien comprendre les transitions entre les différentes phases. Un grand nombre d'articles traitent également des dégâts d'irradiation dans le dioxyde d'uranium, en particulier sur la formation de défauts ponctuels. Les énergies de formation et de diffusion de défauts ponctuels sont difficiles à obtenir expérimentalement et les résultats obtenus par modélisation sont parfois très différents. Il est donc nécessaire de réaliser des calculs supplémentaires sur les énergies de formation et de diffusion de défauts ponctuels avec différents états de charge et à différentes stœchiométries. Enfin, concernant les gaz rares dans l' UO_2 , il existe plusieurs études sur l'incorporation et la diffusion du xénon et de l'hélium mais beaucoup moins sur le krypton.

Chapitre 2

Méthodes

2.1 Introduction

Les ions actinides, dans les oxydes d'actinides tels que l' UO_2 , sont composés d'électrons $5f$ qui sont fortement corrélés. Le traitement de ces fortes corrélations électroniques des orbitales $5f$ dans les méthodes de calcul de structure électronique est particulièrement délicat. Par exemple, la méthode DFT (Density Functional Theory) standard décrit le dioxyde d'uranium comme étant métallique [92], alors que c'est un isolant de Mott-Hubbard, c'est pour cela que les premiers résultats de calcul obtenus avec cette méthode n'étaient pas aussi précis que voulu. Depuis, les ressources de calcul ont évolué et un grand nombre d'études prenant mieux en compte ces fortes corrélations électroniques ont été réalisées, par exemple avec la méthode DFT+ U [166], les fonctionnelles hybrides [167, 168] ou encore la méthode DFT+DMFT [169]. Dans cette partie la théorie de la fonctionnelle de la densité est présentée en détail car elle représente le formalisme théorique de base des calculs de structure électronique dans cette étude. Ensuite, des techniques au-delà de la DFT standard permettant de mieux prendre en compte les fortes corrélations dans les composés d'actinides, comme les méthodes DFT+ U et DFT+DMFT, sont présentées. Enfin, nous présentons les différents moyens utilisés pour obtenir les propriétés d'intérêt pour l'étude d' UO_2 par calcul de structure électronique et expérimentalement.

2.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

2.2.1 Introduction à la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de structure électronique de la matière solide. La DFT est une méthode efficace qui permet d'obtenir des résultats précis et prédictif pour un grand nombre de propriétés de solides et de systèmes moléculaires [27, 170–172]. Ses origines débutent à la fin des années 1920 dans le modèle développé par Thomas [173] et Fermi [174]. Cependant, il faudra attendre une quarantaine d'années pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle avec les contributions de Hohenberg, Kohn et Sham [175, 176].

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les valeurs moyennes des observables (comme par exemple l'énergie) sont déterminées par la seule connaissance de la densité électronique de l'état fondamental. En effet, la DFT permet de remplacer la fonction d'onde multi-électronique par la densité électronique ce qui revient à passer de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), à seulement trois variables d'espace.

2.2.2 Équation de Schrödinger pour un solide

Pour obtenir les différentes propriétés du système, il est important d'obtenir l'énergie totale du système dans son état fondamental. Afin de calculer cette énergie, on doit déterminer la solution exacte de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

où \hat{H} est l'Hamiltonien total du système, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ sa fonction d'onde avec \vec{r}_i correspondant aux coordonnées et aux spins des particules et E son énergie totale. L'Hamiltonien est composé d'un terme cinétique associé aux noyaux (terme I), d'un terme cinétique lié aux électrons (terme II) et des interactions Coulombiennes noyaux-noyaux (terme III), électrons-électrons (terme IV), et électrons-noyaux (terme V). Ces termes s'expriment en unités atomiques selon l'équation suivante :

$$H = \underbrace{-\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2}_{\text{I}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\text{II}} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{\text{III}} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{IV}} - \underbrace{e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}}_{\text{V}} \quad (2.2)$$

où I et J sont les indices des noyaux et P le nombre de noyaux, i et j les indices des électrons et N le nombre d'électrons, Z_I et M_I la charge et la masse du noyau respectivement, m_e la masse d'un électron, \hbar la constante réduite de Planck ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$), $|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ la distance entre deux noyaux, $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ la distance entre deux électrons et $|\vec{R}_I - \vec{r}_i|$ la distance entre un noyau et un électron. Pour des systèmes à plus de deux particules, la résolution du problème est difficilement réalisable voire impossible et il est nécessaire d'utiliser des approximations qui sont présentées dans les parties suivantes.

2.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [177] permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger pour un solide. Cette approximation considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en estimant que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons (en effet la masse d'un proton est environ deux mille fois plus grande que celle d'un électron). On va alors considérer les noyaux comme fixes relativement au mouvement des électrons du solide. Les électrons peuvent être décrits comme suivant instantanément le mouvement du noyau et ayant une énergie cinétique beaucoup plus élevée. L'Équation 2.2 va pouvoir être réduite. La distance $|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ (terme III

de l'Équation 2.2) ainsi que le terme cinétique lié au noyau $-\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ (terme II de l'Equation 2.2) vont être considérés comme constants. De plus, le terme dépendant de la distance entre un électron et un noyau (terme V de l'Equation 2.2) dépend maintenant seulement de la position de l'électron. On peut alors regrouper ces trois termes dans un potentiel externe $v(r_i)$ dépendant seulement de la position de l'électron, l'Hamiltonien s'écrit maintenant de la manière suivante :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (2.3)$$

où les sommes portent sur les N électrons du système et $\sum_i^N v(\vec{r}_i)$ représente le potentiel externe créé par les noyaux atomiques. Même avec la prise en compte de cette approximation, nous ne pouvons toujours pas résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien électronique (Équation 2.3) pour des systèmes contenant plus de deux électrons. Hohenberg et Kohn ont eu l'idée d'utiliser la densité électronique $n(\vec{r})$ au lieu de la fonction d'onde électronique pour résoudre l'équation de Schrödinger.

2.2.4 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [175] démontre que toutes les propriétés du système sont obtenues par la densité électronique $n(\vec{r})$ qui détermine l'opérateur Hamiltonien. Le potentiel externe $v(\vec{r})$ est alors déterminé par la densité électronique $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental du système. Le second théorème affirme que pour un potentiel externe $v(\vec{r})$ donné, la densité électronique $n(\vec{r})$ donne l'énergie minimale du système (dans son état fondamental) seulement si elle est égale à la densité électronique dans son état fondamental $n_0(\vec{r})$.

Alors pour un potentiel $v(\vec{r})$ la fonctionnelle de l'énergie totale s'écrit :

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r}).n(\vec{r})dr + F_{HK}[n(\vec{r})] \quad (2.4)$$

où $F_{HK}[n(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, qui ne dépend pas du potentiel externe $v(\vec{r})$ et qui représente l'énergie cinétique des électrons en interaction et l'énergie Coulombienne de répulsion entre les électrons :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] \quad (2.5)$$

Afin de résoudre cette équation, Kohn et Sham ont montré que l'on peut calculer l'énergie cinétique du système à l'aide d'un potentiel effectif.

2.2.5 Le formalisme de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et Sham [176] consiste à calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif, en utilisant la densité électronique du système exact $n(\vec{r})$ de N électrons en interaction.

Dans ce cas, la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ peut être écrite comme :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.6)$$

où $T_S[n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction calculé à partir la densité électronique du système réel, $E_H[n(\vec{r})]$ est le terme d'Hartree-Fock de la répulsion Coulombienne entre électrons, et $E_{XC}[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation contenant les contributions non classiques de l'interaction entre les électrons et la différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif sans interaction. L'équation de Schrödinger à résoudre pour chaque électron prend alors la forme de l'équation de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Avec $\phi_i(\vec{r})$ la fonction d'onde mono-électronique. La densité $n(\vec{r})$ est alors déterminée à partir de :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.8)$$

où N est le nombre total d'électron. L'énergie cinétique du système sans interaction est définie par :

$$T_S[n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.9)$$

et le potentiel effectif par :

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

avec $v(\vec{r})$ le potentiel externe,

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.11)$$

et

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.12)$$

Le terme d'échange et de corrélation $V_{XC}(\vec{r})$ est le seul à ne pas pouvoir être traité exactement car il n'existe pas de formulation analytique en fonction de $n(\vec{r})$. Or, il est important pour exprimer les effets à plusieurs particules qui ne sont pas inclus dans les autres termes. Des formes approchées de $V_{XC}(\vec{r})$ sont donc développées. La fiabilité des résultats de la théorie de Kohn-Sham dépend directement de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. Les fonctionnelles d'échange-corrélation principales sont présentées dans la partie suivante.

2.3 Fonctionnelles standard d'échange et de corrélation

2.3.1 L'approximation locale de la densité : LDA

La fonctionnelle d'échange-corrélation la plus simple est celle de l'approximation locale de la densité (LDA), qui considère le terme d'échange-corrélation comme celui d'un gaz uniforme d'électrons de densité $n(\vec{r})$ et dans laquelle la densité est traitée localement. L'énergie d'échange-corrélation LDA est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})].n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.13)$$

où ϵ_{XC}^{LDA} est l'énergie d'échange-corrélation par électron qui est seulement fonction de la densité $n(\vec{r})$. Il existe plusieurs paramétrisations de l'énergie du gaz uniforme d'électrons et donc plusieurs fonctionnelles LDA. La composante d'échange $\epsilon_X^{LDA}[n(\vec{r})]$ est connue exactement pour un gaz homogène d'électrons et est donnée par :

$$e_X^{hom}[n(\vec{r})] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{4/3} \quad (2.14)$$

La composante de corrélation e_C^{hom} n'est pas connue et elle est difficile à déterminer. Cependant, la composante de corrélation de la LDA a été estimée pour la première fois par Wigner [178] puis par Ceperley et Alder [179]. La LDA est exacte lorsque la densité $n(\vec{r})$ du système est constante et est une bonne approximation lorsque la densité $n(\vec{r})$ du système varie peu mais elle s'est révélée tout de même performante pour les systèmes ayant des variations de densité significatives comme les atomes isolés ou les molécules. Le problème principal de la LDA est la surestimation des énergies de liaison des molécules et une sous estimation des paramètres de maille des solides.

2.3.2 L'approximation du gradient généralisé : GGA

Pour pallier les défauts de l'approximation LDA, l'approximation du gradient généralisé considère la fonctionnelle d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Sa forme générale est :

$$E_{XC}^{GGA} = \int e_X^{hom}[n(\vec{r})] F_{XC}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (2.15)$$

où F_{XC} est une fonction sans dimension et $e_X^{hom}[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange du gaz homogène donnée dans l'Équation 2.14. Une des premières fonctionnelles GGA développée combine la fonctionnelle d'échange de Becke (B) [177] et la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [180]. Des fonctionnelles plus récentes ont également été développées, notamment la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [181] ou celle de Perdew et Wang (PW91) [182] qui sont très utilisées pour les solides. La GGA permet de corriger la surestimation des énergies de liaison des molécules et de cohésion des solides obtenues en LDA du fait de la variation de la densité de charge des électrons. Cela conduit à une bonne précision sur les propriétés structurales et les énergies des systèmes.

La GGA a toutefois ses limitations. Elle n'est notamment pas adaptée à la plupart des composés comportant des orbitales d (comme NiO ou CuO) ou f (comme UO₂ ou PuO₂) à cause de leurs électrons fortement corrélés. D'autre part, elle s'avère insuffisante pour décrire les interactions à longue portée telles que les interactions de van der Waals.

2.4 Fonctionnelles au-delà de la DFT standard

2.4.1 Les fonctionnelles hybrides

Le problème de la DFT standard concernant les fortes corrélations électroniques peut être contourné par la prise en compte d'un terme d'interaction d'échange exact non local. Une dose d'interaction d'échange non locale permet d'accroître la localisation des électrons corrélés et d'amener les propriétés calculées du matériau en meilleur accord avec les données expérimentales, notamment la bande interdite (gap) [183] pour les isolants. Dans cette approche, le potentiel d'échange est corrigé selon :

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = \alpha V_X^F(\vec{r}, \vec{r}') + (1 - \alpha) V_X(\vec{r}) \quad (2.16)$$

où $V_X(\vec{r})$ est l'échange local (LDA ou GGA) et $V_X^F(\vec{r}, \vec{r}')$ la contribution exacte non locale de Hartree-Fock. Cette contribution peut être décomposée en termes à courte et longue portée dans l'approximation HSE06 [167, 184]. Sans séparation de portée et avec $\alpha = 0,25$ on se

place dans l'approximation PBE0 [181]. La portée des interactions et le coefficient α sont des paramètres à ajuster qui peuvent limiter la prédictivité des résultats, tout comme les paramètres U et J de la méthode DFT+ U (voir partie 2.4.3.3). Cependant, dans la fonctionnelle hybride, il n'y a pas comme dans la méthode DFT+ U de terme de double-comptage, qui introduit encore une dose d'arbitraire dans la définition de la fonctionnelle de l'énergie [185].

Les fonctionnelles hybrides ont été appliquées avec succès à un grand nombre d'oxydes corrélés de métaux de transition [183] et d'actinides [91, 186, 187]. Le temps de calcul nécessaire reste cependant prohibitif pour des supercellules de plus d'une cinquantaine d'atomes. La méthode LHFCE (Local Hybrid Functional on Correlated Electrons) [186, 188], dans laquelle la correction Hartree-Fock n'est appliquée que pour les électrons corrélés et qu'à l'intérieur de sphères atomiques, permet toutefois la modélisation de défauts ponctuels dans des grandes supercellules de près de 100 atomes. Elle a été appliquée à UO_2 par Crocombette *et al.* [91].

Enfin, le problème de convergence des calculs vers des minima locaux, dont nous allons parler pour la méthode DFT+ U et qui est lié à la localisation des électrons corrélés, affecte aussi cette méthode des fonctionnelles hybrides comme cela a été montré par Jollet *et al.* [186] pour des oxydes d'actinides tels que UO_2 et PuO_2 .

2.4.2 La méthode "Self Interaction Correction" (SIC)

La fonctionnelle de la densité exacte pour obtenir l'énergie de l'état fondamental est strictement sans auto-interaction, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'auto-interaction d'un électron avec lui-même. Or, les fonctionnelles comme la LDA incluent des auto-interactions qui sont non désirables, c'est pour cela qu'il faut corriger ces fonctionnelles. La méthode "self interaction correction" permet de supprimer l'erreur d'auto-interaction d'un électron avec lui-même [189] ce qui mène donc à une meilleure description de l'interaction Coulombienne des électrons f . En effet, bien que cette correction soit très faible pour des états délocalisés, elle peut être très élevée dans le cas d'états localisés comme le sont les électrons $5f$ dans le dioxyde d'uranium [190, 191]. La méthode SIC corrige l'auto-interaction en ajoutant à la fonctionnelle LDA une contribution énergétique explicite pour les électrons choisis comme étant localisés. En comparant les énergies totales pour différentes configurations des électrons f localisés, la configuration de l'état fondamental peut être déduite à partir du minimum absolu de l'énergie totale. La fonctionnelle d'énergie totale de la méthode SIC-LDA a la forme suivante :

$$E^{SIC-LDA} = E^{LDA} - \Delta E_{SIC} \quad (2.17)$$

où E^{LDA} est l'énergie de la fonctionnelle LDA, comme présenté dans la partie 2.3.1 et

$$\Delta E_{SIC} = \sum_{\alpha}^{occ} \delta_{\alpha}^{SIC} = \sum_{\alpha}^{occ} \{U[n_{\alpha}] + E_{XC}^{LDA}[n_{\alpha}]\} \quad (2.18)$$

L'énergie d'auto-interaction ΔE_{SIC} se compose des énergies d'auto-interaction Coulombienne $U[n_{\alpha}]$ et d'auto-interaction d'échange-corrélation E_{XC}^{LDA} des orbitales occupées avec la densité de charge orbitaire n_{α} . Cette méthode complètement *ab initio* permet d'obtenir la structure électronique de l'état fondamental des matériaux fortement corrélés. Cependant, il faut noter que cette méthode s'applique mal dans le cas de défauts ponctuels car il faut connaître le nombre d'électrons localisés sur chaque atome, ce qui est difficile pour les défauts ponctuels dans de grandes supercellules.

2.4.3 La méthode DFT+U

2.4.3.1 Principe de la DFT+U

La méthode DFT+U est la plus répandue pour modéliser les fortes corrélations dans les oxydes d'actinides. Cette méthode permet d'augmenter les corrélations électroniques avec l'ajout d'un terme de Hubbard E_{Hub} à la fonctionnelle de l'énergie DFT qui ne porte que sur les électrons corrélés. Le terme de Hubbard dépend d'un paramètre U qui représente l'interaction Coulombienne écrantée des électrons corrélés, et d'un terme d'échange J . L'importante répulsion de Coulomb des électrons localisés est bien représentée par le terme E_{Hub} , alors que les états délocalisés sont bien décrits par les fonctionnelles d'échange-corrélation standard (LDA, GGA...). L'énergie de la DFT+U est donnée par :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_{Hub} - E_{DC} \quad (2.19)$$

où E_{DFT} est la contribution de la fonctionnelle d'échange-corrélation à l'énergie totale, E_{Hub} est la correction qui prend en compte l'interaction entre les électrons fortement corrélés et E_{DC} est le terme de double comptage. Ce terme de double comptage est nécessaire car la LDA ou la GGA arrivent à décrire une partie des corrélations électroniques. Par conséquent, si l'on ajoute le terme E_{Hub} qui décrit les fortes corrélations électroniques, déjà en partie décrites par la LDA ou la GGA, il est alors nécessaire de soustraire les contributions des fonctionnelles LDA et GGA.

Pour décrire le terme de Hubbard E_{Hub} , Liechtenstein *et al.* [192] et Dudarev *et al.* [43] ont proposé deux approches. Dans l'approche de Liechtenstein, les termes U et J de la DFT+U sont pris en compte séparément ($U_{eff} = U$) alors que dans l'approche de Dudarev seule la différence entre les deux termes ($U_{eff} = U - J$) est considérée. Cependant, quelle que soit l'approche de DFT+U utilisée, le terme d'interaction de Hubbard s'écrit de la façon suivante :

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} W_{mm'}^{\sigma\sigma'} n_m^\sigma n_{m'}^{\sigma'} \quad (2.20)$$

où n_m^σ est le nombre d'électrons sur l'orbitale (m, σ) et $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ est l'élément de la matrice d'interaction Coulombienne entre les électrons corrélés. $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ représente la valeur de l'interaction Coulombienne entre l'électron de spin σ situé sur l'orbitale m et celui de spin σ' situé sur l'orbitale m' .

$W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ s'exprime en fonction des contributions Coulombienne et d'échange :

$$W_{mm'}^{\sigma\sigma'} = (U_{mm'} - J_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}) \quad (2.21)$$

La matrice W contient les informations de l'interaction Coulombienne entre les électrons localisés. Lorsque les spins des deux électrons sont différents $\sigma \neq \sigma'$, il ne reste que l'interaction Coulombienne directe $W_{mm'}^{\sigma\sigma'} = U_{mm'}$ car l'interaction d'échange $J_{mm'}$ n'existe plus.

La méthode DFT+ U améliore les résultats de calcul de structure électronique sur les matériaux fortement corrélés. Cependant, avec le terme de Hubbard ajouté à la théorie de la fonctionnelle de la densité, il est possible que le calcul converge vers des états qui ne sont pas l'état fondamental recherché : les états métastables. En effet, la DFT+ U favorise l'occupation entière des orbitales corrélées et crée une anisotropie des orbitales qui augmente le nombre d'états métastables. L'existence d'états métastables était connue dans la méthode DFT+ U ou dans des méthodes similaires mais elle a été vraiment mise en évidence pour les calculs sur le dioxyde d'uranium lorsque différentes études de DFT+ U donnaient différentes énergies de formation de défaut avec les mêmes paramètres utilisés pour le calcul [25, 94, 97, 193, 194]. L'énergie calculée dans un état métastable est entachée d'une erreur significative (de plus de 1 eV) lorsqu'on considère des supercellules contenant un nombre important d'atomes comme celles considérées pour les défauts. De plus, les propriétés du cristal (bande interdite, etc) peuvent être erronées [44]. Pour éviter ces états métastables, un moyen fiable permettant d'éviter que le calcul ne converge vers un de ces états doit être utilisé.

2.4.3.2 États métastables en DFT+ U et moyens pour les éviter

2.4.3.2.a Le contrôle des matrices d'occupation

Le contrôle des matrices d'occupation a été mis en œuvre et utilisé sur des cristaux parfaits par B. Amadon *et al.* [8] et G. Jomard *et al.* [195] pour pallier le problème des états métastables dans les matériaux fortement corrélés (Ce, PuO₂...). Cette méthode a été étendue aux défauts

ponctuels dans l' UO_2 dans le cadre de la thèse de B. Dorado [60]. L'existence d'états métastables dans le dioxyde d'uranium n'était pas prise en compte dans les études précédant celle de B. Dorado *et al.* [44].

La méthode du contrôle des matrices d'occupation consiste à tester plusieurs remplissages électroniques des orbitales $5f$ du cristal parfait et à déterminer celui qui mène à l'état de plus basse énergie. Ces orbitales $5f$ et leurs niveaux d'énergies sont schématisés sur les Figures 2.1 et 2.2. Cette technique découle de la formulation du terme E_{Hub} où l'interaction Coulombienne entre les électrons corrélés est définie à l'aide de matrices d'occupation électroniques (voir Équations 2.20 et 2.21) [43, 166, 192, 196].

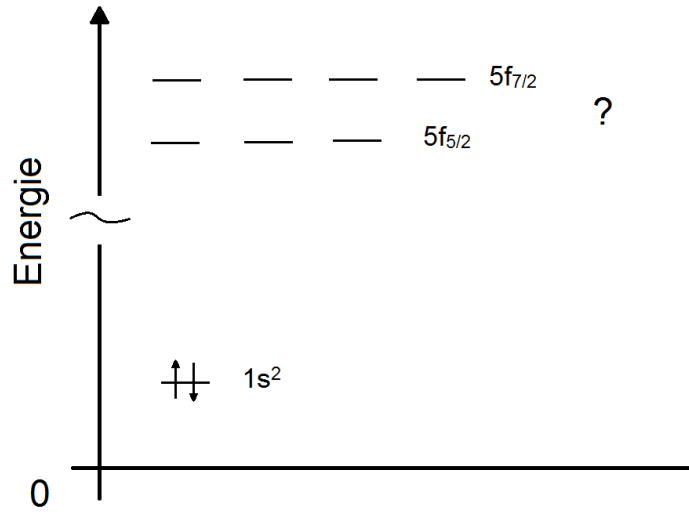


FIGURE 2.1 – Schématisation des niveaux d'énergie des orbitales $5f$.

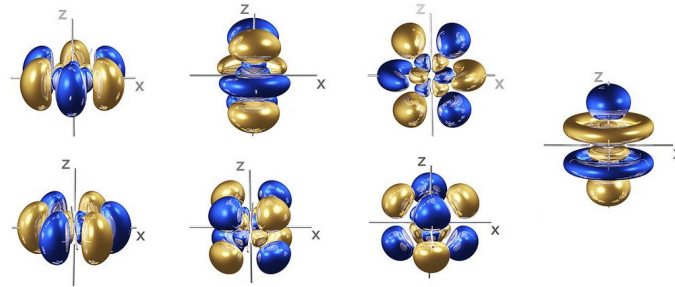


FIGURE 2.2 – Représentation des sept types d'orbitales atomiques $5f$.

Une fois les matrices d'occupation électronique de l'état fondamental du cristal d' UO_2 déterminées, elles sont imposées au début de tout calcul, pendant les 10-15 premières itérations afin de pré-conditionner le calcul et améliorer la convergence vers l'état fondamental du système. Cette méthode fonctionne aussi bien pour le cristal parfait que pour le cristal d' UO_2 contenant des défauts ponctuels ou des produits de fission.

2.4.3.2.b La méthode U -ramping

La seconde méthode permettant d'éviter les états métastables est celle de B. Meredig *et al.* [197]. Cette méthode, appelée " U -ramping", consiste à effectuer en premier lieu un simple calcul dans l'approximation GGA pour obtenir la densité de charge du système. Ensuite cette densité de charge est utilisée comme densité de charge initiale pour commencer le calcul suivant où l'on introduit la DFT+ U . D'après B. Meredig *et al.* [197], il serait possible de trouver l'état fondamental du système en partant d'un calcul de DFT standard (DFT+ U avec $U = 0,0$ eV) puis en augmentant petit à petit le paramètre U (par exemple par pas de 0,1 eV, 0,2 eV, etc) de la DFT+ U à partir de la densité de charge du calcul précédent.

Physiquement cette méthode consiste donc à commencer avec un système composé d'électrons itinérants et d'augmenter les corrélations des électrons $5f$ petit à petit évitant de passer d'un état totalement délocalisé à un état fortement localisé. Il est important de noter que plus la valeur de l'incrément est faible, plus le système reste proche de l'état fondamental [125]. Cependant, d'après l'article de Thompson *et al.* [125], l'énergie totale du système a été trouvée plus haute avec la méthode " U -ramping" (et un incrément du U de 0,1 eV) que si aucune méthode n'avait été utilisée (sans imposer de densité de charge ou de matrices). Ceci veut dire qu'avec la méthode " U -ramping" il est toujours possible de rester coincé dans un état métastable, celle-ci ne permet donc pas de trouver l'état fondamental du système systématiquement. L'avantage de cette méthode est qu'il n'y a pas d'implémentation à effectuer dans le code de calcul mais le temps de calcul est très long, surtout avec des pas très petits d'incrément du U (par exemple avec un incrément de 0,05 eV).

2.4.3.2.c La méthode "quasi-annealing"

Cette méthode a été mise en œuvre pour éviter les états métastables en DFT+ U par le groupe de Geng *et al.* [152]. Comme pour la méthode du contrôle des matrices d'occupation, il est nécessaire d'implémenter des options supplémentaires dans les codes de calculs pour utiliser la méthode "quasi-annealing". La convergence vers les états métastables peut être évitée de façon satisfaisante avec cette méthode. En effet, en diminuant l'énergie cinétique thermique (introduite artificiellement) d'un système graduellement, tous les états de basses énergies sont explorés, ce qui permet de trouver l'énergie de l'état fondamental.

L'idée de base de la méthode "quasi-annealing" (QA) est de "chauffer" le système électronique à l'aide d'une énergie simulée pour l'aider à passer les barrières d'énergies d'un mini-

mum local à un autre et de déterminer le minimum global d'énergie. On peut voir les résultats obtenus avec la méthode quasi-annealing pour PuO_2 sur la Figure 2.3 et constater que l'état fondamental est atteint systématiquement.

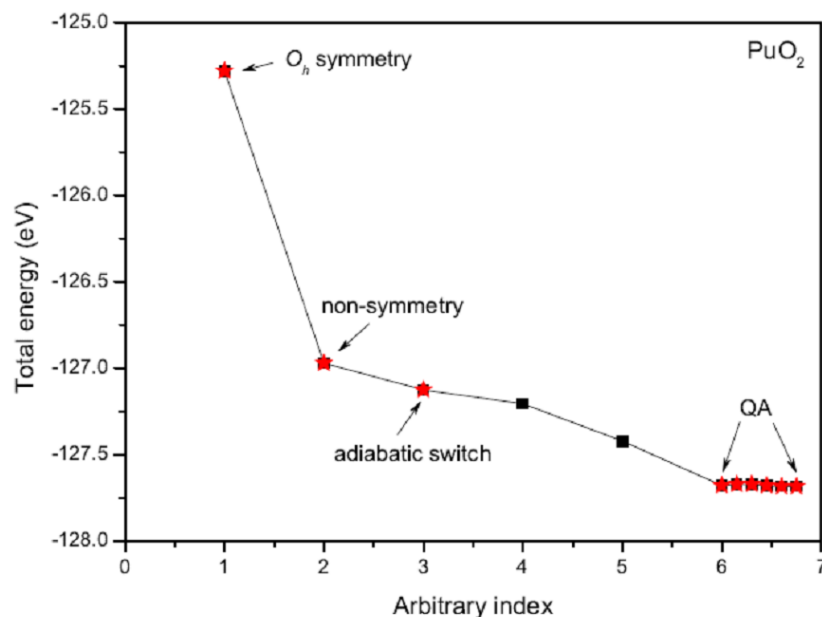


FIGURE 2.3 – États métastables principaux dans PuO_2 et performance de la procédure quasi-annealing qui prédit l'énergie totale la plus basse [152]. Le point " O_h symmetry" correspond au calcul avec la prise en compte des symétries du système, le point "non symmetry" correspond au calcul sans la prise en compte des symétries du système, le point "adiabatic switch" correspond au calcul avec la méthode U -ramping et les points "QA" correspondent aux calculs réalisés avec la méthode Quasi-Annealing.

Dans l'article de Geng *et al.* [152], il est prétendu que la méthode des matrices d'occupation est trop coûteuse en temps de calcul par rapport à la méthode QA. Or, la méthode QA a besoin d'être répétée pour chaque nouveau calcul de défaut contrairement à la méthode des matrices d'occupation électronique où les matrices n'ont pas besoin d'être recalculées à chaque fois.

2.4.3.2.d La méthode "Controlled Symmetry Reduction"

Une autre méthode appelée "Controlled Symmetry Reduction" (CSR - réduction contrôlée des symétries) a été proposée par Gryaznov *et al.* [198] pour résoudre les problèmes d'états métastables rencontrés en $\text{DFT}+U$. Celle-ci est basée sur la non prise en compte des symétries du cristal et sur l'imposition initiale de déformations de la cellule unitaire et/ou des déplacements atomiques. Ces déplacements et/ou déformations doivent être choisis de telles façons

qu'ils doivent produire une différenciation suffisante de l'état que l'on désire obtenir (l'état fondamental), par rapport aux états d'énergie voisines et assurer correctement l'occupation des états à un électron. La densité électronique obtenue peut ensuite être utilisée comme densité initiale pour les optimisations de géométries. Cette méthode a été utilisée pour le nitrure d'uranium avec plusieurs valeurs du paramètre U . Il est cependant difficile de savoir si cette méthode mène réellement à l'état fondamental, les auteurs ne donnant pas les matrices d'occupations des électrons $5f$ obtenues, il n'est pas possible de faire une comparaison directe avec la méthode du contrôle des matrices d'occupation.

D'après les résultats des différentes méthodes utilisées pour éviter les états métastables, il est préférable d'utiliser la méthode des matrices d'occupation ou la méthode QA pour les études sur le dioxyde d'uranium. Dans cette thèse, la méthode du contrôle des matrices d'occupation est utilisée pour tous les calculs réalisés en DFT+ U .

2.4.3.3 Détermination du paramètre d'interaction Coulombienne U

2.4.3.3.a Par méthode *ab initio*

Les paramètres U et J sont bien établis pour certains matériaux comme le dioxyde d'uranium, mais pour d'autres matériaux le paramètre d'interaction Coulombienne pour le calcul de DFT+ U n'est pas encore connu et une étude paramétrique en fonction de U et J est nécessaire. C'est le cas des carbures d'uranium et de plutonium par exemple. Pour éviter cela, Aryasetiawan *et al.* [199, 200] et Cococcioni *et al.* [196] ont proposé des méthodes pour déterminer de façon *ab initio* ces paramètres. Aryasetiawan *et al.* [199, 200] utilisent la méthode cRPA (constraint Random Phase Approximation) pour déterminer la valeur du paramètre U . Dans l'étude de Cococcioni *et al.* [196] les paramètres U et J ont été déterminés en réexaminant l'approche LDA+ U proposée par Anisimov *et al.* [166]. D'après l'approche d'Anisimov, les paramètres U et J de la DFT+ U peuvent être calculés par l'approche LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) dans une supercellule dans laquelle la localisation des électrons dans les orbitales localisées d'un atome est contrainte. Les orbitales localisées de tous les atomes de la supercellule sont découplées du reste de la base. Ceci revient à considérer le traitement des orbitales locales comme un problème atomique, où il devient facile de fixer leur nombre d'occupation.

Pour le dioxyde d'uranium, l'interaction Coulombienne (paramètres U et J dans les calculs de DFT) a été calculée récemment par Amadon *et al.* [201] par méthode cRPA (constraint Random Phase Approximation).

2.4.3.3.b Expérimentalement

Kotani *et al.* [202] ont analysé des spectres XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) pour plusieurs dioxydes d'actinides tels que UO_2 ou PuO_2 ce qui a permis d'avoir des informations importantes sur la structure électronique de ces matériaux. L'analyse des spectres a été effectuée avec le modèle d'impureté d'Anderson. Dans cet article, les auteurs ont trouvé les paramètres U et J qui sont respectivement les interactions de Coulomb et d'échange entre les électrons $5f$. Les valeurs trouvées sont données dans le Tableau 2.1.

Eléments (xO_2)	U (eV)	J (eV)	Nombre d'électrons dans la couche $5f$
Th	4,00	0,40	0,17
U	4,50	0,54	2,26
Np	5,00	0,61	3,36
Pu	5,50	0,68	4,65
Am	6,00	0,75	5,83
Cm	6,70	0,82	6,97
Bk	7,28	0,89	7,49

Tableau 2.1 – Valeurs des paramètres U et J de la DFT+ U pour les dioxydes d'actinides trouvées avec les spectres XPS et XAS [202].

Le long de la série des actinides, une transition des isolants de type Mott-Hubbard à des isolants de type transfert de charge apparaît autour de NpO_2 avec PuO_2 et AmO_2 étant des intermédiaires entre les deux types [187]. Le dioxyde d'uranium est alors trouvé comme étant un isolant de Mott-Hubbard où le gap est donnée par le gap de corrélation des électrons $5f$. Contrairement aux carbures d'uranium où les valeurs de U et J ne sont pas encore connues, les valeurs déterminées pour le dioxyde d'uranium permettent d'obtenir un accord modélisation/expériences satisfaisant pour une large gamme de propriétés calculées par la méthode DFT+ U .

La méthode DFT+ U est actuellement la plus utilisée pour décrire les matériaux fortement corrélés mais une autre méthode a été introduite dans les codes de calculs : la méthode DFT+DMFT. Cette méthode a été implémentée dans le code ABINIT mais n'est pas disponible dans tous les codes de calculs. La méthode DFT+DMFT est plus précise pour la description des fortes corrélations et elle permet d'éviter les états métastables grâce à la prise en compte de fluctuations électroniques dynamiques dans le système (voir partie 2.5).

2.4.4 Les fonctionnelles de corrélation non locales

Comme montré dans les paragraphes précédents, la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de bien décrire de nombreuses propriétés d'un grand nombre de solides. Les fonctionnelles standard échouent cependant pour la description des interactions de van der Waals, en particulier dispersives. Il s'agit d'interactions faibles existant entre les atomes ou molécules à couche électronique complète, par exemple les atomes de gaz rares. Les fonctionnelles standard décrivent par exemple mal les dimères de gaz rares (distance interatomique, énergies de liaison) ou les composés où le gaz rare est associé à une molécule à couche complète [203]. L'origine de cet échec est que les forces de dispersion sont purement non locales alors que les approximations standard comme la LDA ou la GGA sont locales ou au mieux semi-locales. Les interactions dispersives étant importantes dans un certain nombre de problèmes de chimie, de nouvelles fonctionnelles ont été développées pour permettre une meilleure description de terme de corrélation non local [10–12, 204]. Certaines sont implémentées dans les codes de solides, en particulier la méthode de Grimme [205] ou les fonctionnelles vdW-DF (van der Waals density functional) [10–12, 204]. Les méthodes plus simples prennent en compte les corrélations non locales en ajoutant simplement un terme empirique permettant de simuler une interaction longue portée [205–208]. L'énergie totale est donnée par :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (2.22)$$

où E_{KS-DFT} est l'énergie de Kohn-Sham auto-cohérente obtenue avec la fonctionnelle de la densité choisie pour le calcul et E_{disp} est la correction dispersive empirique donnée par :

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.23)$$

avec N_{at} le nombre d'atomes du système, C_6^{ij} le coefficient de dispersion pour la paire d'atomes ij , s_6 le facteur global de mise à l'échelle qui dépend de la fonctionnelle d'échange corrélation utilisée, r_{ij} la distance inter-atomique entre les atomes i et j et f_{dmp} est une fonction d'amortissement ("damping function") dont le rôle est d'échelonner le champ de force afin de minimiser les contributions des interactions dans la limite des distances de liaison. La valeur C_6^{ij} est tabulée pour chaque élément.

Les fonctionnelles vdW-DF de Langreth *et al.* [11], Dion *et al.* [10] et Klimes *et al.* [12, 204] sont plus sophistiquées avec un terme à longue portée non paramétré. La corrélation est toujours séparée en une partie locale et une partie non locale.

$$E_C[n(\vec{r})] = E_C^{DFT}[n(\vec{r})] + E_C^{nl}[n(\vec{r})] \quad (2.24)$$

$E_C^{DFT}[n(\vec{r})]$ est le terme à courte portée qui est évalué avec les fonctionnelles standard (LDA, GGA, etc). Le terme $E_C^{nl}[n(\vec{r})]$ à longue portée, qui dépend non localement de la densité, est calculé comme :

$$E_C^{nl}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' n(\vec{r}) \Phi(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') \quad (2.25)$$

où $\Phi(\vec{r}, \vec{r}')$ est une fonction générale dépendant de $\vec{r} - \vec{r}'$ et des densités n au voisinage de \vec{r} et \vec{r}' .

Le terme général de l'énergie d'échange-corrélation de ces fonctionnelles est alors le suivant :

$$E_{XC}^{DFT}[n(\vec{r})] = E_X^{DFT}[n(\vec{r})] + E_C^{DFT}[n(\vec{r})] + E_C^{nl}[n(\vec{r})] \quad (2.26)$$

Les fonctionnelles d'échange $E_X[n(\vec{r})]$ associées sont la fonctionnelle GGA-revPBE pour Dion *et al.* [10] et la fonctionnelle GGA-optPBE pour Klimes *et al.* [12, 204]. La fonctionnelle utilisée dans l'étude Klimes *et al.* [12, 204] a été optimisée pour améliorer sa compatibilité avec la fonctionnelle de corrélation non locale.

L'apport des fonctionnelles vdW-DF concernant les forces de van der Waals est présenté sur la Figure 2.4 pour des dimères de gaz rares.

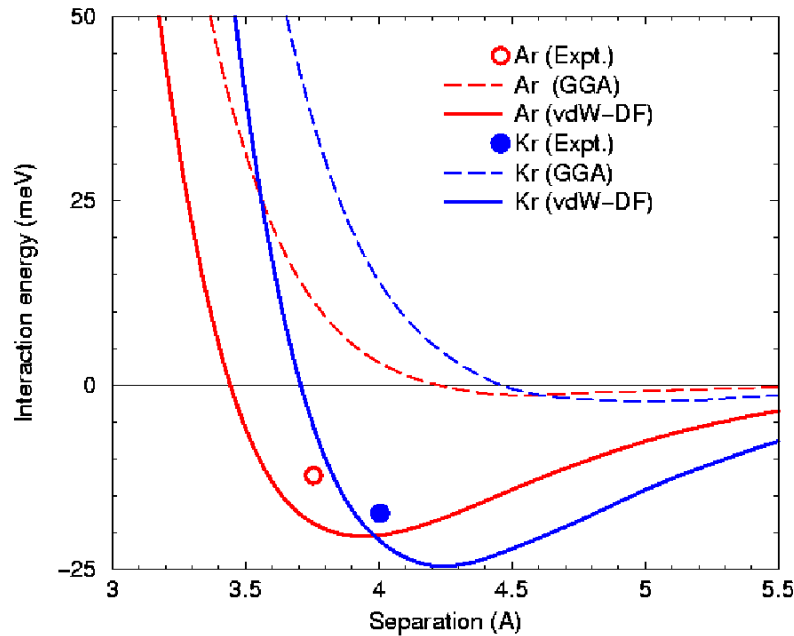


FIGURE 2.4 – Courbes d'interaction en fonction de la séparation entre deux atomes (dimères d'argon (rouge) et de krypton (bleu)) obtenues en GGA standard (pointillés) et avec la fonctionnelle vdW-DF (traits pleins). Les points représentent l'état d'équilibre observé expérimentalement [10].

Grâce à ces fonctionnelles vdW-DF, l'énergie d'interaction de van der Waals entre deux atomes de gaz rares en fonction de leur distance est mieux représentée (voir Figure 2.4) ce qui permet d'améliorer nettement la distance d'équilibre et l'énergie d'interaction. Ces différentes fonctionnelles ont également permis d'améliorer la description des matériaux graphitiques ou des molécules adsorbées sur des surfaces métalliques [209, 210]. Ces fonctionnelles ont aussi été testées sur des solides ioniques et semi-conducteurs, tels que C, Si, NaCl ou MgO [211] où une amélioration de la description de l'énergie de cohésion est obtenue. La raison de cette amélioration est que la liaison ionique inclut aussi des termes non locaux non négligeables (interactions quadripolaires). Aucune étude n'a été réalisée avec les fonctionnelles de corrélation non locales sur des systèmes contenant des défauts ou des impuretés.

2.5 Au-delà de la théorie de champ moyen statique : la méthode DFT+DMFT

La méthode DFT+DMFT est une méthode qui permet de prendre en compte de façon plus exacte les fortes corrélations électroniques. Elle va au-delà de la méthode DFT+ U en prenant en compte les corrélations dynamiques, mais elle est plus coûteuse en temps de calcul (environ trente fois plus qu'un calcul DFT+ U). En effet, la méthode DFT+ U contient plusieurs approximations au niveau des interactions locales, du paramètre U , du terme de double comptage et au niveau des corrélations locales traitées de façon statique. La méthode DFT+DMFT ne permet pas de résoudre les approximations au niveau des interactions locales, du paramètre U et du terme de double comptage mais permet de prendre en compte les corrélations de façon dynamique, ce qui en fait une méthode moins approximée. La prise en compte des corrélations dynamiques permet, par exemple, de pouvoir modéliser le paramagnétisme de l' UO_2 qu'il n'est pas possible de modéliser avec un faible nombre d'atomes avec une méthode traitant les corrélations de façon statique.

Dans l'article de B. Amadon *et al.* [9], la DFT+DMFT est utilisée pour vérifier la bonne prise en compte des fortes corrélations électroniques pour le Ce, Ce_2O_3 ou encore PuO_2 . Dans cet article, le formalisme de la méthode DFT+DMFT est présenté tel qu'implémenté dans le code ABINIT. Dans les paragraphes suivants, nous présentons le cycle auto-cohérent de la DFT+DMFT et la modélisation du paramagnétisme avec cette méthode.

2.5.1 Cycle auto-cohérent de la DFT+DMFT

La méthode DFT+DMFT constitue un échelon théorique supérieur à la DFT+ U pour lequel le modèle de Hubbard est transposé à un modèle d'impureté d'Anderson permettant de prendre

en compte de façon plus exacte les corrélations locales en décrivant les effets de corrélation dynamiques. Ce modèle d'impureté peut être résolu par différentes techniques à N-corps : solveur de type Hubbard I [212] ou de type Monte Carlo quantique - QMC. Le solveur de type Hubbard I est le plus simple, il est exact dans la limite où l'atome est isolé. Ce solveur contient de nombreuses caractéristiques de la solution exacte du problème d'impureté et c'est celui qui conduit aux temps de calculs les plus courts. Il est particulièrement adapté au cas des isolants de Mott tels que le dioxyde d'uranium. Le solveur Hubbard I est implémenté dans le code ABINIT et utilisé dans les études de DFT+DMFT sur UO_2 qui sont présentées dans le Chapitre 5 de ce manuscrit. Le solveur Hubbard I revient à négliger, dans la résolution du modèle d'impureté d'Anderson, le couplage entre l'impureté et le milieu effectif du cristal. Cette approximation est donc valide pour les systèmes fortement localisés, comme c'est le cas pour les électrons $5f$ d' UO_2 .

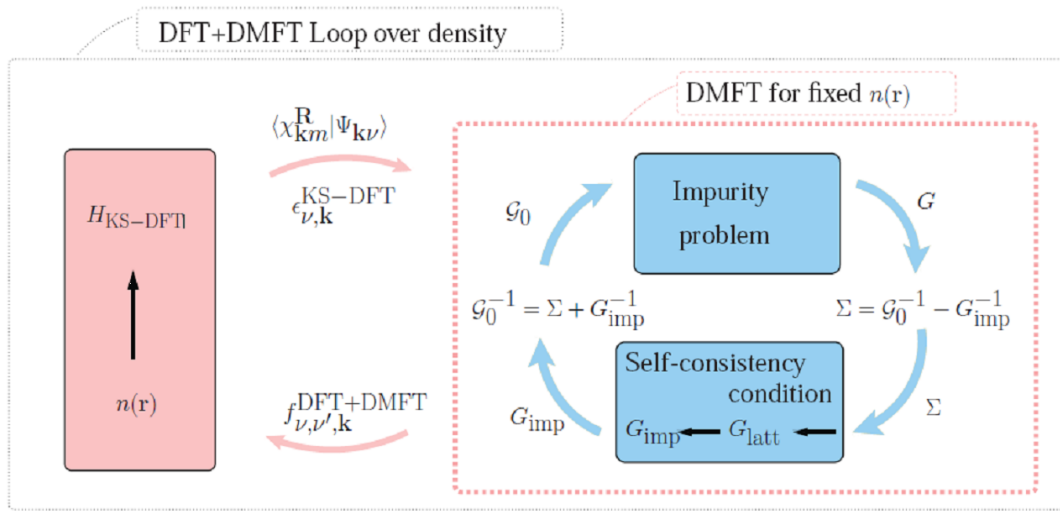


FIGURE 2.5 – Boucle DFT+DMFT dans le code de calcul de structure électronique ABINIT (d'après l'article [9]).

La méthode DFT+DMFT est composée de deux cycles auto-cohérents imbriqués :

- une partie DMFT (partie bleue à droite dans la Figure 2.5) pour obtenir les occupations électroniques représentant le mieux les systèmes corrélés.
- une partie DFT où les occupations électroniques de la DMFT sont utilisées pour calculer la densité électronique (partie rose à gauche dans la Figure 2.5).

En DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I, au lieu de résoudre un problème de type Hartree-Fock de plusieurs électrons en interaction (comme dans le cas de la DFT+ U) on résout un problème d'impureté d'Anderson [213] où chaque atome est considéré dans le champ effectif (ou "bain") des autres atomes et où les fortes corrélations sont décrites de façon précise

atome par atome.

Dans le cycle DMFT, le modèle d'impureté d'Anderson est résolu pour calculer la fonction de Green G et la "self-energy" Σ (énergie d'auto-interaction), puis la fonction de Green du réseau G_{latt} est calculée avec la "self-energy" d'impureté. Ensuite la condition d'auto-cohérence stipule que la fonction de Green du réseau G_{latt} est égale à la fonction d'impureté de Green G_{imp} . Lorsque cette boucle DMFT est convergée, les occupations électroniques obtenues en DMFT sont récupérées pour calculer la fonction de Green du réseau et les occupations électroniques non diagonales dans la base de Kohn-Sham-Bloch. Ces occupations sont utilisées ensuite pour calculer la densité électronique du système $n(\vec{r})$. A partir de la densité obtenue, l'Hamiltonien de Kohn-Sham est construit et diagonalisé dans le cycle DFT. Les nouvelles fonctions d'ondes de Kohn-Sham-Bloch et les valeurs propres sont ensuite utilisées pour recalculer la fonction de Green du cristal. Pour finir, une nouvelle boucle DMFT est réalisée : le cycle (en rose) est répété jusqu'à ce que la convergence de la densité électronique soit atteinte.

2.5.2 Modélisation du paramagnétisme

Au-dessus d'une température de 30 K, UO_2 est un solide paramagnétique, c'est-à-dire qu'il ne présente plus d'aimantation spontanée : il n'y a plus d'ordre magnétique, les moments magnétiques portés par les atomes d'uranium sont désordonnés, mais en présence d'un champ magnétique externe ils tendent à s'aligner suivant la direction du champ. La modélisation du paramagnétisme par le calcul de structure électronique demande donc de pouvoir représenter ce désordre, ce qui nécessite, pour des méthodes statiques, de prendre en compte des supercellules contenant un très grand nombre d'atomes ou de moyenner de nombreuses configurations magnétiques [22]. La méthode DFT+DMFT permet de décrire plus correctement le paramagnétisme. La modélisation du paramagnétisme s'effectue par une répartition dynamique des spins sur les orbitales dont il résulte un moment magnétique total nul. La représentation de ce paramagnétisme est donnée sur la Figure 2.6.

En modélisant la phase paramagnétique de cette façon, il est possible d'effectuer des calculs pour le cristal avec un seul motif d' UO_2 , c'est-à-dire trois atomes, ce qui permet d'effectuer les calculs des propriétés électroniques et élastiques en un temps raisonnable.

Les différentes méthodes utilisées pendant cette thèse ont été présentées dans cette partie. La mise en pratique des formalismes expliqués dans les parties précédentes pose de nombreuses difficultés en particulier pour représenter les orbitales. Les moyens pour bien décrire les fonctions d'ondes électroniques proche et entre les noyaux sont présentés dans la partie suivante.

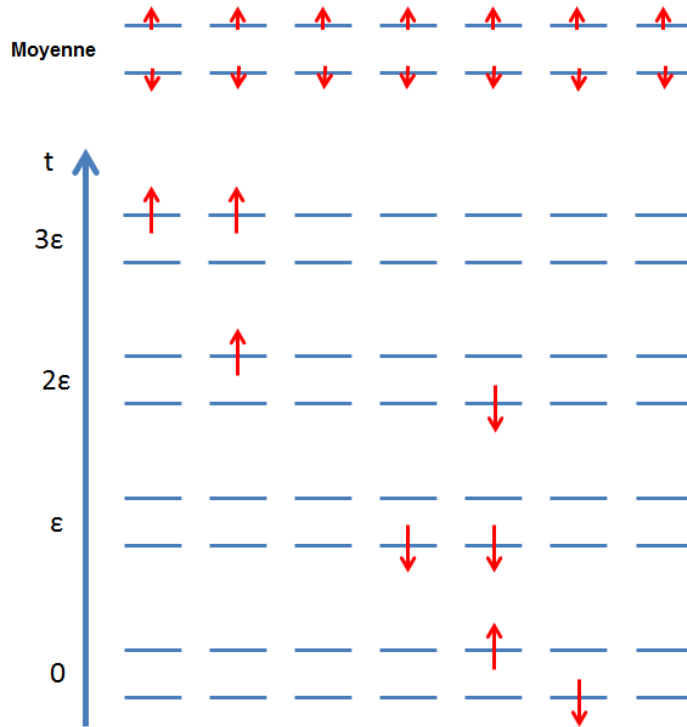


FIGURE 2.6 – Représentation du paramagnétisme en DFT+DMFT par des fluctuations des occupations des orbitales $5f$ de l'uranium.

2.6 Représentation de la fonction d'onde

La représentation des fonctions d'ondes mono-électroniques de Kohn-Sham est difficile car elles se comportent de façon différente près de l'atome et entre les atomes. Proche des atomes, les fonctions d'ondes oscillent rapidement alors que dans la région entre les atomes elles sont relativement lisses. Deux solutions principales existent pour décrire le système :

- une décomposition sur des bases d'orbitales localisées.
- une décomposition sur des bases d'onde planes (plane waves).

Dans les solides, on utilise très souvent un développement sur des bases d'ondes planes. Les ondes planes offrent de nombreux avantages car elles sont mathématiquement simples. De plus, le calcul des forces s'appliquant sur les atomes est simplifié et les erreurs dues à la troncature de la base sont facilement supprimées lorsque l'on augmente le nombre d'ondes planes dans le développement. En revanche, un nombre important d'ondes planes doit être utilisé pour décrire la variation rapide de la fonction près du noyau, pour une région d'intérêt souvent limitée pour les interactions entre les atomes. Pour résoudre ce problème, on utilise la

méthode des pseudo-potentiels ou la méthode PAW (projector augmented wave). La construction des fonctions d'ondes repose sur le théorème de Bloch qui est présenté dans la partie suivante.

2.6.1 Théorème de Bloch

Le potentiel effectif dans lequel les électrons se déplacent est périodique car nous utilisons des systèmes cristallins dans nos calculs (même lorsque nous sommes en présence de produits de fission ou de défauts ponctuels car nous utilisons des supercellules pour retrouver une périodicité), c'est-à-dire que pour un vecteur du réseau de Bravais \vec{R} , le potentiel vérifie :

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Par conséquent, d'après le théorème de Bloch, la valeur de la fonction d'onde au point $\vec{r} + \vec{R}$ s'écrit :

$$\phi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}) \phi_k(\vec{r}) \quad (2.28)$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde du réseau réciproque $\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$, avec $x_i \in \mathbb{R}$. Grâce à la périodicité du cristal, les vecteurs \vec{k} sont limités à la première zone de Brillouin. En pratique, la zone de Brillouin est échantillonnée par un nombre fini de points k , ce qui est usuellement fait par le schéma de Monkhorst-Pack [214].

2.6.2 Représentation des fonctions d'ondes par des ondes planes

Grâce au théorème de Bloch la fonction d'onde en tout point va pouvoir être décrite avec des ondes planes car, comme elle est périodique, elle peut être décomposée en une somme d'ondes planes par transformée de Fourier :

$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{k,\vec{G}} e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.29)$$

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque $\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$, avec $n_i \in \mathbb{Z}$ et C_k est un coefficient de développement en ondes planes. En introduisant cette expression de $\phi_k(\vec{r})$ dans l'Équation 2.28 on obtient la fonction d'onde sous forme d'une somme d'ondes planes :

$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{k,\vec{G}} \exp(i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}) \quad (2.30)$$

Dans cette équation, il faut évidemment tronquer le développement et n'inclure que les vecteurs d'onde dont la norme est inférieure à une valeur seuil G_{cut} . Comme nous imposons une norme limitée aux vecteurs d'onde, et que ces vecteurs d'onde sont reliés à l'énergie cinétique $\frac{\hbar^2 |\vec{G}|^2}{2m}$ d'une particule libre, cela revient à imposer une énergie limite E_{cut} appelée énergie de coupure. L'énergie limite est donnée dans l'équation suivante :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 |\vec{G}|^2}{2m} \quad (2.31)$$

L'énergie de coupure limite par rapport à la norme des vecteurs \vec{G} est égale à :

$$\frac{\hbar^2 |\vec{G}|^2}{2m} < E_{cut} \quad (2.32)$$

Le développement des fonctions d'ondes en ondes planes a été présenté dans cette partie. Afin de traiter les fonctions d'ondes proches du noyau de façon correcte, il est nécessaire d'utiliser des méthodes telles que les pseudo-potentiels et la méthode PAW.

2.7 Méthode des pseudo-potentiels et méthode PAW

Il existe plusieurs méthodes pour le traitement de la fonction d'onde près du noyau dans le cas des ondes planes dont les plus utilisées sont la méthode des pseudo-potentiels et la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [215].

2.7.1 La méthode des pseudos-potentiels

Dans les méthodes de pseudo-potentiels, on remplace tout d'abord la fonction d'onde exacte par une pseudo-fonction d'onde sans oscillations qui peut ainsi être efficacement développée en ondes planes. Ensuite, on remplace le potentiel coulombien des noyaux et les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif ionique (un pseudo-potentiel) agissant sur les électrons de valence. Cependant cette méthode est limitée par le problème de transférabilité de ce pseudo-potentiel et elle est moins précise que la méthode PAW présentée dans la partie suivante.

2.7.2 La méthode PAW

La méthode PAW permet d'obtenir des résultats avec la rapidité des méthodes pseudo-potentiels et avec la précision des méthodes tous-électrons. C'est cette méthode qui est utilisée

dans cette thèse pour réaliser les calculs. Dans l'approche PAW, les fonctions d'ondes tous-électrons (AE : all-electron) Ψ_n^{AE} sont reconstruites à partir de la pseudo fonction d'onde (PS) Ψ_n^{PS} à travers une transformation linéaire [192, 215] :

$$|\Psi_n^{AE}\rangle = |\Psi_n^{PS}\rangle + \sum_i (|\phi_i^{AE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle) \langle \phi_i^{PS} | \Psi_n^{PS} \rangle \quad (2.33)$$

Ψ_n^{PS} (n est l'indice de la bande) représente les pseudos fonctions d'ondes développées sur une base d'ondes planes. Dans les régions entre les sphères PAW proche des atomes, les pseudos fonctions d'ondes Ψ_n^{PS} sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électrons Ψ_n^{AE} , mais à l'intérieur des sphères les Ψ_n^{PS} sont une mauvaise approximation des fonctions d'ondes exactes. Les ondes partielles tous-électrons ϕ_i^{AE} sont les solutions de l'équation de Schrödinger scalaire relativiste sphérique pour un atome non spin polarisé à une énergie de référence ϵ_i dans le régime de valence et pour un moment angulaire l_i ,

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{AE} \right) |\phi_i^{AE}\rangle = \epsilon_i |\phi_i^{AE}\rangle \quad (2.34)$$

où v_{eff}^{AE} est la composante sphérique du potentiel tous-électrons. L'index i est un raccourci pour l'énergie de référence ϵ_i , le moment angulaire des nombres quantiques (l_i, m_i) , et les coordonnées atomiques \vec{R}_i . Les pseudos fonctions d'ondes partielles ϕ_i^{PS} sont identiques à l'onde partielle tous-électrons à l'extérieur du rayon du noyau r_c (à peu près égal à la moitié de la distance premier voisins).

2.8 Le couplage spin-orbite

Le formalisme utilisé en général dans les calculs à l'échelle atomique néglige certains termes d'interaction relativiste comme le couplage spin-orbite (CSO). Le CSO représente l'interaction entre le spin d'une particule et son mouvement. En effet, le noyau atomique chargé en mouvement par rapport à l'électron implique la création d'un champ magnétique qui se couple au spin électronique de l'électron. Ceci crée un couplage (appelé spin-orbite) entre le spin de l'électron et ses degrés de liberté orbitaux, prenant la forme $E_{so} = \lambda l.s$. Pour un atome polyélectronique, il se traduit par un couplage correspondant $E_{SO} = \Lambda L.S$ entre le spin total S et le moment orbital total L . S'il n'y a pas de couplage spin-orbite, L^2, L_z, S^2, S_z commutent avec l'Hamiltonien et ont une base propre commune avec l'Hamiltonien. (L, m_L, S, m_S) sont alors de bons nombres quantiques pour caractériser un état propre mais le terme de couplage spin-orbite ne commute pas avec ces opérateurs. L'opérateur $J = L + S$ est tel que J_Z et $J^2 = (L+S)^2 = L^2 + S^2 + 2L.S$ commutent avec $L.S$. On a alors les opérateurs J_Z, J^2 et l'Hamiltonien avec le CSO qui ont une base d'états propres communs. Les bons nombres quantiques

pour l'hamiltonien avec le CSO sont J et m_J . La valeur de J qui correspond à l'état fondamental est la valeur la plus faible du terme de CSO qui est proportionnel à $2L.S = J^2 - S^2 - L^2$.

Le couplage spin-orbite entraîne un changement significatif de la structure électronique dans le cas des éléments lourds comme l'est l'uranium. La prise en compte de cet effet permet donc de mieux décrire les propriétés électroniques/magnétiques de l' UO_2 [54, 216]. En effet, l'inclusion du couplage spin-orbite dans les calculs a un effet sur les électrons $5f$. Une levée de dégénérescence des états $5f$ se produit, c'est-à-dire que les niveaux d'énergies $5f$ se séparent en deux niveaux distincts, un niveau $5f_{7/2}$ et un niveau $5f_{5/2}$ plus bas en énergie. Cependant, pour les propriétés structurales ou mécaniques, le couplage spin-orbite n'a pas ou peu d'effet [45, 217, 218]. Le couplage spin-orbite est donc important pour la bonne description de la structure électronique mais le but est de savoir si celui-ci est important sur les énergies de formation ou de migration de défauts ponctuels.

2.9 Modélisation des solides : méthode des supercellules

Pour décrire des solides infinis par calcul de structure électronique, une cellule élémentaire est répétée périodiquement dans les trois directions de l'espace. Les conditions aux limites sont alors périodiques. Lorsque l'on ajoute une impureté dans un solide (défaut ponctuel ou produit de fission), le théorème de Bloch impose une périodicité du système qui peut être retrouvé en considérant une supercellule. La supercellule est l'agrandissement de la maille unitaire dans les trois directions de l'espace dans laquelle est introduite le défaut ou le produit de fission. La taille maximale de la supercellule que nous pouvons utiliser est limitée par la puissance des supercalculateurs car le temps de calcul est en général proportionnel à N^3 avec N le nombre d'atomes dans la supercellule. Dans nos calculs sur le dioxyde d'uranium nous utilisons des supercellules de 96 atomes, soit $2 \times 2 \times 2$ la maille cubique, ce qui est le minimum pour obtenir des résultats fiables en des temps de calculs raisonnables avec les ressources de calculs actuelles. Cependant, les ressources de calculs évoluant, il serait nécessaire d'effectuer à l'avenir des calculs sur l' UO_2 avec des mailles cubiques plus importantes, comme par exemple 324 (soit $3 \times 3 \times 3$ la maille cubique) ou 768 atomes (soit $4 \times 4 \times 4$ la maille cubique).

La méthode des supercellules doit être optimisée pour limiter les interactions lors la modélisation de défaut ponctuels isolés dans l' UO_2 . En effet, lorsque l'on ajoute une impureté dans la cellule unitaire (défaut ponctuel ou produit de fission), il y a une interaction entre cette impureté et ses images créées par la périodicité du réseau. En principe la taille de la supercellule doit être assez grande pour annuler complètement cette interaction mais en pratique, des tests sont effectués afin de déterminer la taille de supercellule optimale qui va mener à une énergie totale

convergée tout en gardant un temps de calcul raisonnable.

2.10 Calculs des propriétés d'UO₂ et méthodes expérimentales permettant de les obtenir

2.10.1 Structure cristallographique

Pour déterminer la structure cristallographique par calcul de structure électronique, il faut relaxer les positions atomiques et le volume du système afin de trouver la structure cristallographique donnant l'énergie la plus basse, c'est-à-dire celle de l'état fondamental. Lorsque le calcul des forces appliqués sur les ions n'est pas disponible dans le code de calcul, le volume menant à l'état de plus basse énergie doit être trouvé manuellement. En effet, des calculs d'énergie du système pour différents volumes doivent être réalisés afin de déterminer celui de plus basse énergie.

Expérimentalement, pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau, la diffraction des rayons X (DRX) est utilisée. Cette technique est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristalline. Les rayons X arrivant sur l'échantillon provoquent, pour chaque atome du cristal, une onde qui se propage dans toutes les directions. Ces ondes font apparaître des pics caractéristiques de la structure du cristal suivant différents angles. Cette technique permet aussi de déterminer les distances entre plans et leur orientation.

De plus, la spectroscopie d'absorption X (XAS) permet de déterminer des structure locales, comme des distances entre atomes par méthode EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

2.10.2 Magnétisme

Le dioxyde d'uranium possède deux phases : une phase antiferromagnétique en-dessous de 30 K et une phase paramagnétique (désordonnée) au-dessus. La description du magnétisme dans les calculs se fait par la prise en compte de la polarisation de spin qui donne accès au moment magnétique de spin. Si l'on veut décrire le moment magnétique total dans un calcul (moment magnétique de spin + moment magnétique orbital), il faut inclure le couplage spin-orbite. Trois phases magnétiques ont été considérées pour l'étude du dioxyde d'uranium :

- Ferromagnétique : lorsque les moments magnétiques portés par les atomes sont tous orientés dans le même sens, un matériau est ferromagnétique. Pour modéliser cet ordre, il suffit d'aligner les spins dans le même sens. Cette phase n'existe pas spontanément dans le dioxyde d'uranium mais elle existe sous champ magnétique.

- Antiferromagnétique : un matériau est antiferromagnétique lorsque les moments magnétiques portés par les atomes sont tous orientés dans la même direction mais pas dans le même sens avec une aimantation totale nulle. Par exemple, pour modéliser l'ordre antiferromagnétique colinéaire, on alterne les signes des moments magnétiques d'un plan atomique à un autre ce qui permet d'obtenir une aimantation totale nulle.
- Paramagnétique : un matériau est paramagnétique lorsque les moments magnétiques portés par les atomes sont orientés de façon aléatoire avec une aimantation nulle. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, l'aimantation se dirige dans le sens du champ magnétique appliqué. Pour modéliser cette phase, il est nécessaire d'utiliser des supercellules de tailles importantes ou d'autres techniques comme celle utilisée avec la méthode de DFT+DMFT (présentée dans la partie 2.5.2) ou la méthode SQS (Special Quasirandom Structure) [22].

Expérimentalement, la diffusion inélastique de neutrons permet d'étudier les phases magnétiques des solides. Les neutrons, portant un spin, peuvent interagir avec des moments magnétiques comme par exemple ceux du nuage électronique d'un atome. Par exemple, si un matériau est dans une phase paramagnétique, le désordre des moments magnétiques produit une diffusion incohérente de neutrons. Pour une phase antiferromagnétique, il y a une diffusion de neutrons cohérente. Ainsi, pour trouver une transition de phase paramagnétique/antiferromagnétique, on doit observer un changement d'intensité ou de nouvelles réflexions magnétiques dans les diffractogrammes de mesure.

2.10.3 Structure électronique et densité d'états électroniques

En physique du solide, la densité d'état électronique (communément appelée DOS : Density of States) d'un système décrit le nombre d'états quantiques électroniques par unité d'énergie. Grâce à la densité d'états, nous pouvons observer l'effet du magnétisme sur la structure électronique locale, le caractère métallique ou isolant et les propriétés optiques du matériau. Il est nécessaire d'utiliser une grille de points k élevée de la zone de Brillouin pour bien décrire la densité d'états. En effet, plus l'échantillonnage en points k sera élevé et plus la DOS sera précise.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie d'état fondamental qui a été développée pour bien décrire les états occupés et donne donc une moins bonne description des états inoccupés. Cependant, la densité d'états électronique obtenue par calcul de structure électronique peut quand même être comparée aux spectres expérimentaux XPS et BIS.

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) :

La spectroscopie photo-électronique de rayons X (XPS) permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Comme chaque élément chimique est caractérisé par un spectre unique, cette méthode permet d'obtenir la composition chimique d'un matériau donné. En se basant sur la hauteur des pics et la surface sous les pics des spectres obtenus, des analyses semi-quantitatives des spectres peuvent être réalisées. De plus, à partir de la position des pics et de leurs séparations en énergie, l'identification de l'état chimique des éléments peut être obtenu. Ce type de spectroscopie est utilisé par Baer et Schoenes [28] pour déterminer la fonction spectrale des états occupés dans le dioxyde d'uranium, ce qui correspond à la densité d'états en-dessous du niveau de Fermi par calcul de structure électronique.

BIS (Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy) :

La technique Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy (BIS) est un cas spécial de la technique Inverse Photoemission Spectroscopy (IPES). Elle donne des informations sur la densité d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Un faisceau d'électrons est dirigé sur l'échantillon et la lumière émise depuis celui-ci (photons) est mesurée. Cette technique permet de déterminer l'énergie de l'état de surface, la structure de bande du réseau et de faire des études sur les molécules adsorbées. Cette technique est utilisée par Baer et Schoenes [28] pour trouver la fonction spectrale des états inoccupés dans le dioxyde d'uranium, ce qui correspond à la densité d'états au-dessus du niveau de Fermi par calcul de structure électronique.

XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) :

La spectroscopie d'absorption X (XAS) permet d'obtenir la structure électronique du matériau comme les degrés d'oxydation U^{3+} , U^{4+} et U^{5+} par méthode XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) [219–221].

2.10.4 Module de compressibilité et constantes élastiques

Le module de compressibilité peut être déterminé grâce à une variation uniforme du volume du système (compression ou dilatation). En effet, le module de compressibilité B permet de relier les variations de volume à la pression dans la maille selon l'expression suivante :

$$B = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (2.35)$$

avec $\frac{dV}{dP}$ la dérivée du volume en fonction de la pression dans la maille, V le volume initial, B le module de compressibilité. Dans le calcul, nous imposons différents volumes qui nous

donnent différentes pressions.

Pour une maille cubique et grâce aux symétries du cristal, seulement trois constantes élastiques doivent être calculées pour le dioxyde d'uranium : C_{11} , C_{12} , C_{44} . Afin de déterminer les constantes élastiques, nous calculons des petites différences d'énergies à partir de petites déformations appliquées sur le cristal. Comme la relation entre énergie et déformation est connue, il est possible d'obtenir les constantes élastiques. Les constantes élastiques peuvent être déterminées à partir de la méthode utilisée par Söderlind [222] en imposant des petites déformations tétraédriques pour obtenir C_{11} et C_{12} et des petites déformations orthorhombiques pour obtenir C_{44} . Tout d'abord des déformations δ tétraédriques sont imposées à l'aide la matrice de déformation suivante afin d'obtenir les constantes élastiques C_{11} et C_{12} :

$$D_t = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} \end{pmatrix}$$

Nous pouvons alors déterminer les constantes élastiques C_{11} et C_{12} à partir des équations suivantes :

$$B = \frac{1}{3}C_{11} + 2C_{12} \quad (2.36)$$

et

$$\frac{\Delta E}{V_{eq}} = 6C'\delta^2 \quad (2.37)$$

avec V_{eq} le volume de la maille à l'équilibre et

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (2.38)$$

Ensuite des déformations δ orthorhombique sont imposées à l'aide de la matrice suivante afin d'obtenir la constante élastique C_{44} :

$$D_o = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta)^2} \end{pmatrix}$$

L'équation suivante est alors utilisée pour déterminer la constante élastique C_{44} :

$$\frac{\Delta E}{V_{eq}} = 2C_{44}\delta^2 \quad (2.39)$$

avec V_{eq} le volume de la maille à l'équilibre.

Les matrices de déformations D_t et D_o sont imposées aux vecteurs de base de la structure cristalline.

Expérimentalement, le module de compressibilité peut être mesuré en imposant une pression sur un matériau et en analysant des spectres, obtenus en diffraction des rayons X, qui permettent d'obtenir le paramètre de maille pour les différentes pressions appliquées [15]. Grâce au volume et à la pression, le module de compressibilité peut être retrouvé à partir de l'équation de Birch-Murnaghan :

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-5}{3}} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - B'_0) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2.40)$$

Les constantes élastiques d'un matériau peuvent être déterminées à partir des vitesses de déplacement des modes acoustiques de phonons se propageant le long de certaines directions cristallographiques. Ces vitesses de déplacement peuvent être déterminées à partir d'expériences aux ultrasons. Pour déterminer les constantes élastiques, on doit alors mesurer les vitesses des trois modes acoustiques se déplaçant le long de la direction cristallographique [110]. Les vitesses sont liées aux constantes élastiques par :

$$\rho v_1^2 = C_{44} \quad (2.41)$$

$$\rho v_2^2 = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (2.42)$$

$$\rho v_3^2 = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} + 2C_{44}) \quad (2.43)$$

où ρ est la densité, v_i sont les trois vitesses et $i = 1$ représente le mode de cisaillement polarisé le long de $[001]$, $i = 2$ représente le mode de cisaillement polarisé le long de $[1\bar{1}0]$ et $i = 3$ représente le mode longitudinal.

2.10.5 Énergie de cohésion et enthalpie de formation

L'enthalpie standard de formation $\Delta H_f^{UO_2(0K)}$ pour l' UO_2 est la différence entre l'énergie du cristal UO_2 et la somme des énergies de l'oxygène et de l'uranium dans leurs états standard, respectivement la molécule d' O_2 et l'uranium α . L'énergie de cohésion E_C de l' UO_2 est calculée par la différence entre l'énergie totale du cristal d' UO_2 et l'énergie des atomes d'oxygène et d'uranium isolés. L'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation peuvent être reliées entre elles. Afin de déterminer les énergies de cohésion E_C et les enthalpies de formation $\Delta H_f^{UO_2(0K)}$ par calcul de structure électronique, nous avons utilisé les expressions suivantes :

$$E_C = \mu_{UO_2}^{bulk} - \mu_U^{Uat.} - 2\mu_O^{Oat.} \quad (2.44)$$

$$\Delta H_f^{UO_2} = \mu_{UO_2}^{bulk} - \mu_U^{Umet.} - 2\mu_O^{O_2} \quad (2.45)$$

avec $\mu_{UO_2}^{bulk}$ le potentiel chimique de l' UO_2 dans le cristal, $\mu_U^{Umet.}$ le potentiel chimique de l'uranium dans U- α , $\mu_O^{O_2}$ le potentiel chimique de l'oxygène dans la molécule d' O_2 , $\mu_U^{Uat.}$ le potentiel chimique d'un atome d'uranium isolé et $\mu_O^{Oat.}$ le potentiel chimique d'un atome d'oxygène isolé.

2.10.6 Énergies de formation de défauts ponctuels

Les énergies de formation des défauts neutres et chargés peuvent être calculées avec l'expression suivante :

$$E_f(V_X, q) = E_{tot}(V_X, q) - n_O \mu_O^{UO_2} - n_U \mu_U^{UO_2} + q\mu_e + E_{corr} \quad (2.46)$$

où $E_{tot}(V_X, q)$ est l'énergie totale de la supercellule contenant le défaut X avec la charge q , n_U et n_O sont le nombre d'atomes d'uranium et d'oxygène dans la cellule, $\mu_U^{UO_2}$ et $\mu_O^{UO_2}$ sont les potentiels chimiques des atomes d'uranium et d'oxygène dans UO_2 , q est la charge de la supercellule et μ_e est le potentiel chimique de l'électron dans la bande interdite du matériau, qui varie du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction. Pour finir, E_{corr} correspond aux corrections utilisées pour les supercellules chargées.

La méthode des supercellules échoue à donner des énergies de formation fiables pour les supercellules chargées lorsque celles-ci ne sont pas assez grandes. En effet, lorsque l'on ajoute ou l'on retire des charges dans la supercellule, des interactions entre charges apparaissent dues à la taille finie et souvent trop petite des supercellules dans le calcul de structure électronique. Il est alors important d'utiliser des corrections, qui suppriment ces interactions, afin de calculer les énergies de formation. Dans nos calculs de DFT+ U présentés dans ce manuscrit, nous avons appliqué des corrections proposées par Taylor et Bruneval [223]. Tout d'abord, nous utilisons un terme de Madelung $\Delta E_{el}(q)$ [224, 225] qui corrige l'interaction électrostatique entre le défaut et ses images, défini comme suit :

$$\Delta E_{el} = \frac{\alpha q^2}{2\varepsilon_0 L} \quad (2.47)$$

où α est la constante du réseau de Madelung, ε_0 est la constante diélectrique statique et L est la longueur du bord de la supercellule. Nous avons utilisé la constante diélectrique statique pour les calculs de l'énergie de formation car nous avons relaxé la structure, ce qui veut dire que

la charge ajoutée à la supercellule a des interactions non seulement avec les électrons mais aussi avec les ions. Ces deux interactions sont inclus dans la constante diélectrique statique.

De plus, un potentiel d'alignement ΔV est utilisé car la structure de bande de la supercellule contenant un défaut est déplacée par rapport à la structure de bande de la supercellule sans défaut. Le potentiel d'alignement est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\Delta V = \langle v_{KS}^{bulk} \rangle - \langle v_{KS}^{defect} \rangle \quad (2.48)$$

où $\langle v_{KS}^{bulk} \rangle$ et $\langle v_{KS}^{defect} \rangle$ sont les potentiels de Kohn-Sham moyens calculés pour la cellule sans et avec le défaut respectivement. Prenant en compte l'équation 2.46, l'expression finale est de la forme :

$$E_f(V_X, q) = E_{tot}(V_X, q) - n_O \mu_O^{UO_2} - n_U \mu_U^{UO_2} + q(E_{VBM} + \mu_e + \Delta V) + \Delta E_{el}(q) \quad (2.49)$$

où E_{VBM} est l'énergie de la bande de valence dans la cellule parfaite.

Afin de bien comprendre les résultats des énergies de formation obtenus dans cette thèse avec les différents états de charge, il est important d'expliquer le comportement des charges lors de l'ajout de défaut dans la supercellule. En effet, lorsque l'on forme une lacune ou un interstitiel dans le matériau, il y a un réarrangement des charges dû au défaut créé. Par exemple, lors de la formation d'une lacune d'uranium neutre, c'est-à-dire dans une supercellule neutre, il y a quatre ions U^{5+} qui sont créés proche du défaut comme montré dans la Figure 2.7. Au contraire, lors de la formation d'une lacune d'oxygène neutre, c'est-à-dire dans une supercellule neutre, il y a deux ions U^{3+} qui sont créés proche du défaut.

Pour retrouver à nouveau des ions U^{4+} dans toute la cellule, il faut ajouter ou enlever des électrons en fonction des défauts créés. Pour la lacune d'uranium, il faut ajouter quatre électrons dans la supercellule pour retrouver seulement des ions U^{4+} (voir Figure 2.8), c'est ce que l'on appelle la charge formelle. Pour obtenir des ions U^{4+} dans la supercellule pour une lacune d'oxygène, il faut retirer deux électrons de la supercellule.

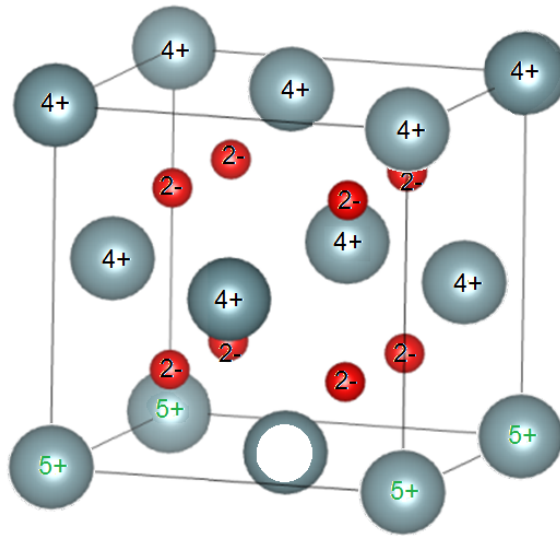


FIGURE 2.7 – Exemple de positionnement des ions U^{5+} lors de la création d'une lacune d'uranium neutre dans l' UO_2 . En bleu les atomes d'uranium, en rouge les atomes d'oxygène. La lacune d'uranium est représentée par un cercle blanc. Les charges des ions sont indiquées sur chaque atome.

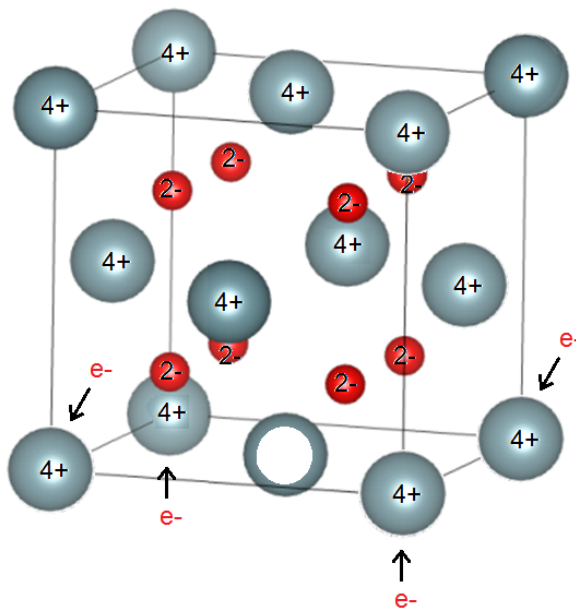


FIGURE 2.8 – Lacune d'uranium chargée dans l' UO_2 : quatre électrons sont ajoutées dans la cellule. En bleu les atomes d'uranium, en rouge les atomes d'oxygène. La lacune d'uranium est représentée par un cercle blanc. Les charges des ions sont indiquées sur chaque atome.

La nature des défauts présents dans le combustible peut être déterminée expérimentalement à partir de la spectroscopie d'annihilation de positons (SAP) [88]. Le positon à la capacité

de s'annihiler avec les électrons lorsqu'il est thermalisé (c'est-à-dire qu'il a atteint une vitesse nulle) ce qui permet de sonder la structure électronique du matériau et d'être piégé dans des volumes libres du matériau comme le sont les lacunes. Le temps entre l'émission du positon depuis une source radioactive et la détection des rayons gamma dûs à l'annihilation correspond au temps de vie du positon. Si le matériau contient des défauts lacunaires les positons vont être piégés, puisque la densité électronique est plus faible, et s'annihiler moins rapidement que dans le réseau ne contenant pas de défauts. Ceci va permettre d'obtenir des informations sur le volume du défaut, sa charge et son environnement chimique. D'autres méthodes sont aussi utilisées pour déterminer la nature et l'énergie de formation des défauts comme des mesures de conductivité électrique [89, 106] ou des mesures thermodynamiques [109].

2.10.7 Énergies de solution et d'incorporation de produits de fission

L'énergie d'incorporation d'une impureté représente l'énergie nécessaire pour incorporer l'impureté dans un défaut déjà présent dans le matériau, cette énergie correspond à l'incorporation d'impureté dans un matériau contenant déjà des défauts comme le combustible irradié. L'énergie de solution comprend en plus l'énergie nécessaire pour former le défaut dans lequel est incorporé l'impureté, cette énergie correspond donc à l'incorporation d'impureté dans un matériau ne contenant pas de défaut comme le combustible vierge. Pour trouver l'énergie de solution on utilise la relation suivante :

$$E_{sol}(V_{IX}, q) = E_{tot}(V_{IX}, q) - n_O \mu_O^{UO_2} - n_U \mu_U^{UO_2} - n_I \mu_I^{UO_2} + q \mu_e \quad (2.50)$$

où $E_{tot}(V_{X_D}, q)$ est l'énergie totale de la supercellule contenant l'impureté I dans le défaut X avec la charge q . n_U , n_O et n_I sont le nombre d'atomes d'uranium, d'oxygène et d'impureté dans la cellule, $\mu_U^{UO_2}$, $\mu_O^{UO_2}$ et $\mu_I^{UO_2}$ sont les potentiels chimiques des atomes d'uranium, d'oxygène et de l'impureté dans UO_2 , q est la charge de la supercellule et μ_e est le potentiel chimique de l'électron dans la bande interdite du matériau, qui varie du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction. L'énergie de solution va nous donner des indications quant au caractère soluble ou non de l'impureté dans le matériau. L'énergie d'incorporation est donnée par la relation suivante :

$$E_{inc}(V_{IX}, q) = E_{sol}(V_{IX}, q) - E_f(V_X, q) \quad (2.51)$$

où $E_{sol}(V_{IX}, q)$ est l'énergie de solution de l'impureté I dans le défaut X et $E_f(V_X, q)$ est l'énergie de formation du défaut X .

2.10.8 Diffusion de l'oxygène, de l'uranium et des produits de fission

Différents moyens sont utilisés pour déterminer les énergies de migration par calcul de structure électronique. La plus utilisée est la méthode NEB (Nudge Elastic Band) [226] qui est implémentée dans le code VASP. La deuxième est la "string-method" [227, 228] qui est implémentée dans le code ABINIT. Après avoir au préalable discrétisé le chemin de migration en plusieurs points (aussi appelés "images"), les deux méthodes permettent de calculer l'énergie du système pour chaque point ("image") et d'optimiser le chemin de migration (relaxation). L'énergie de migration est déterminée à partir du point col qui donne l'énergie de migration d'un élément. Un exemple du profil d'énergie associé au chemin de migration de la lacune d'uranium dans l' UO_2 est présenté sur la Figure 2.9.

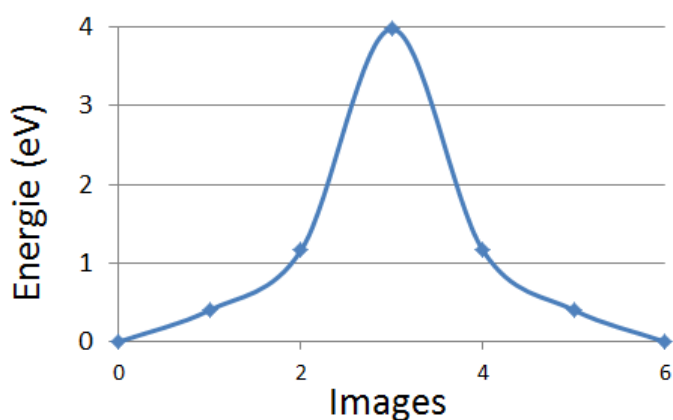


FIGURE 2.9 – Profil d'énergie associé au chemin de migration de la lacune d'uranium dans l' UO_2 . L'abscisse correspond aux différents points de la trajectoire du chemin de migration.

Cette figure présente la barrière d'énergie le long du chemin de migration d'une lacune d'uranium neutre dans le réseau UO_2 . La position initiale dans la trajectoire de la lacune est représentée sur l'axe des abscisses à 0 et la position finale dans la trajectoire de la lacune à 6. On remarque que l'énergie augmente jusqu'à une valeur maximale (ici 3,97 eV) qui détermine l'énergie de migration de la lacune d'uranium dans le cristal d' UO_2 . La même méthode est utilisée pour la migration d'un produit de fission d'un site stable à un autre. Ces énergies de migration nous permettent de déterminer des énergies d'activation à la diffusion de défauts ou de produits de fission à l'aide de modèles, comme le modèle à cinq fréquences qui a été modifié pour le dioxyde d'uranium et qui est présenté dans le Chapitre 4.

Pour déterminer les énergies d'activation à la diffusion des produits de fission expérimentalement, la spectrométrie de désorption thermique est utilisée (TDS : Thermal Desorption Spectroscopy) couplée à un spectromètre de masse [162]. La technique TDS consiste à chauffer un échantillon, ayant subi une implantation aux ions (Kr, Xe ...), de manière à ce qu'une partie

du gaz soit relâchée. La fraction relâchée va être mesurée grâce au spectromètre de masse. A partir de la fraction d'ions relâchée en fonction du temps, il est possible de déterminer des coefficients de diffusion et d'établir une loi d'Arrhenius régissant le phénomène de diffusion telle que :

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{k.T} \right) \quad (2.52)$$

Avec D le coefficient de diffusion (en m^2/s), D_0 le facteur pré-exponentiel (en m^2/s), E_a l'énergie d'activation (en eV), k la constante de Boltzmann (égale à $8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K) et T la température (en K). La diffusivité de l'oxygène, de l'uranium et des produits de fission peut aussi être obtenue grâce à des mesures de conductivité électrique couplées à la spectroscopie SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) et à la microscopie confocale chromatique [89].

2.11 Conclusions

Nous avons montré dans ce chapitre les différentes méthodes utilisées pendant cette thèse nous permettant de calculer les énergies de formation de défauts ponctuels et de migration de produits de fission dans le combustible nucléaire. La méthode DFT+ U a fait ses preuves pour les études sur le combustible nucléaire UO_2 et est la plus largement utilisée. Des méthodes plus poussées ont été implémentées dans les codes de calcul, telle que la méthode DFT+DMFT, ce qui permet d'améliorer la description du dioxyde d'uranium. Nous avons aussi présenté les différentes méthodes expérimentales et de modélisation permettant de faire le lien modélisation/expériences. Dans les deux chapitres suivants, nous présentons les résultats obtenus avec la méthode DFT+ U sur l' UO_2 lors de cette thèse. Tout d'abord, nous présentons les résultats obtenus pour la formation et la diffusion des défauts ponctuels dans l' UO_2 et ensuite nous présentons les résultats obtenus pour l'incorporation et la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium.

Chapitre 3

Modélisation des dégâts d'irradiation dans l' UO_2 par la méthode $\text{DFT}+U$: défauts ponctuels

3.1 Introduction

Nous utilisons dans cette partie la méthode $\text{DFT}+U$ car elle permet de bien décrire les fortes corrélations électroniques du dioxyde d'uranium comme montré dans la partie 2.4.3. De nombreuses études sur le comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans l' UO_2 ont été réalisées avec cette méthode comme décrit dans les revues de Bertolus *et al.* [101], Liu *et al.* [154] et Dorado *et al.* [229]. Cette méthode donne de bons résultats pour la description de l' UO_2 dans des temps de calcul raisonnables. Cependant, certaines améliorations concernant la description des défauts ponctuels et des produits de fission dans l' UO_2 sont encore à effectuer.

Des études complémentaires sont encore nécessaires pour mieux comprendre la formation et l'évolution des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire. Nous avons tout d'abord revisité les propriétés électroniques, élastiques et structurales de l' UO_2 à l'aide de la méthode $\text{DFT}+U$. Ensuite, les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels et amas chargés, qui ont été très peu étudiés dans la littérature, ont été calculées.

3.2 Paramètres des calculs pour la méthode $\text{DFT}+U$

3.2.1 Méthode

Tous les calculs de cette partie ont été réalisés avec la méthode "Projector Augmented Wave" (PAW). Deux codes de calculs ont été utilisés dans cette thèse : le code libre ABINIT [4] est en partie développé au CEA et le code de calcul académique VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [215, 230] permet de faire les calculs plus rapidement dû à la meilleur parallélisation du code. Les résultats trouvés avec les deux codes de calcul sont très similaires. Au début des différentes études de cette thèse, le code ayant été utilisé est précisé. L'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [181] est utilisée pour décrire les interactions d'échange-corrélation. De plus, un terme de type Hubbard (U) est ajouté afin de prendre en compte les fortes corrélations électroniques entre les électrons $5f$ des atomes d'uranium. L'approche de Liechtenstein [231] de la méthode $\text{DFT}+U$ est utilisée (voir partie 2.4.3 du Chapitre 2). Les valeurs des paramètres U et J ont été fixés à 4,50 eV et 0,51 eV respectivement, en accord avec les calculs récents de $\text{DFT}+U$ [232] et l'analyse des résultats expérimentaux sur UO_2 [233] (voir partie 2.4.3.3 du Chapitre 2). Dans le but d'éviter la convergence vers un des états métastables engendrés par la méthode $\text{DFT}+U$ et de s'assurer que l'état fondamental est atteint, la méthode du contrôle des matrices d'occupation électroniques [8, 44, 195] est utilisée pour tous nos calculs.

3.2.2 Ordres magnétiques/symétries

Le dioxyde d'uranium est paramagnétique (structure fluorine) au-dessus de 30 K et antiferromagnétique (structure fluorine avec distorsion Jahn-Teller) en-dessous de cette température. Cependant, dû à l'impossibilité de modéliser la phase paramagnétique avec une approximation statique comme la DFT+ U , nous avons considéré un ordre antiferromagnétique colinéaire de type $1\vec{k}$. Cette configuration antiferromagnétique est une approximation de l'ordre non colinéaire $3\vec{k}$ observé expérimentalement à basse température [67]. Les deux ordres présentent seulement une petite différence d'énergie [234] et l'étude avec la phase $3\vec{k}$ serait trop gourmande en temps de calcul.

Afin de bien comprendre les résultats obtenus pendant cette thèse, il est nécessaire de noter que certains calculs ont été réalisés avec la prise en compte des symétries du cristal (AS : avec symétries) et d'autres sans la prise en compte des symétries du cristal (NS : sans symétries). La prise en compte des symétries du réseau cristallin permet de réduire le nombre de points k dans la zone de Brillouin irréductible et donc de diminuer le temps de calcul. Lorsque l'on ne prend pas en compte les symétries du réseau cristallin, les calculs sont plus longs mais ceux-ci devraient converger plus facilement vers l'état fondamental comme cela a été montré dans l'article de Larson *et al.* [235]. Cependant, lorsque l'on retire les symétries du système, le calcul a tendance à converger vers la structure fluorine avec la distorsion Jahn-Teller de UO_2 . Afin de converger vers la structure fluorine sans distorsion de la cage oxygène, il faut donc imposer les matrices d'occupation électronique correspondant à la structure fluorine. Dans cette thèse, nous avons seulement étudié la structure fluorine, nous avons alors imposé les matrices d'occupation électroniques correspondant à la structure fluorine.

Nous avons donc effectué quatre types de calcul différents pour étudier les propriétés structurales de l' UO_2 dans les parties suivantes :

- Étudier la structure cubique en considérant les symétries dans le calcul (noté AS cub. dans les tableaux)
- Étudier la structure relaxée entièrement (positions atomiques + volume) en considérant les symétries dans le calcul (noté AS relax. dans les tableaux)
- Étudier la structure cubique en ne tenant pas compte des symétries dans le calcul (noté NS cub. dans les tableaux)
- Étudier la structure relaxée entièrement (positions atomiques + volume) en ne tenant pas compte des symétries dans le calcul (noté NS relax. dans les tableaux)

3.2.3 Autres paramètres

Plusieurs types de supercellules sont utilisés. Les calculs pour le cristal parfait (n'impliquant pas de défauts ponctuels) ont été réalisés avec une maille de 6 atomes. Pour les défauts contenant moins de deux lacunes d'uranium et pour les défauts interstitiels, les calculs ont été réalisés avec une supercellule contenant 96 sites atomiques (2x2x2 répétitions de la cellule unitaire fluorine). Pour les défauts contenant deux lacunes d'uranium, nous avons utilisé des supercellules de 144 sites atomiques (2x2x3 répétitions de la cellule unitaire fluorine).

Nous avons réalisé des tests de convergence de l'énergie de coupure de la base d'ondes planes et du nombre de points k afin de déterminer les valeurs à utiliser pour obtenir des résultats fiables. Nous avons obtenu une grille de points k Monkhorst-Pack [214] de 8x8x8 pour une supercellule de 6 atomes, ce qui correspond à 2x2x2 pour 96 atomes et 2x2x1 pour 144 atomes. Nous avons obtenu des énergies de coupure respectivement de 500 eV et 700 eV pour les codes de calcul VASP et ABINIT. Ces résultats sont présentés dans l'Annexe A. Nous avons aussi déterminé le nombre de processeurs optimum à utiliser pour nos calculs, ces résultats sont présentés dans l'Annexe C.

Le lissage est une température fictive permettant d'avoir des occupations électroniques partielles au niveau de Fermi. La structure cristalline a été relaxée (les forces sont minimisées sur chaque atome) jusqu'à atteindre des forces de Hellmann-Feynman de moins de 0,01 eV/Å. De plus, nous nous sommes assurés que l'énergie totale du système était convergée à moins de 10^{-5} meV/atome dans le cycle auto-cohérent. Il existe de légères différences entre les résultats VASP et ABINIT, la plus importante étant la largeur de la bande interdite qui est de 2,4 eV pour VASP et 2,1 eV pour ABINIT. Pour la migration des défauts ponctuels, les barrières de migration ont été calculées avec la méthode nudged elastic band (NEB) [226] en utilisant cinq images. Ces paramètres de calculs sont utilisés dans les Chapitres 3 et 4.

3.3 Propriétés structurales, électroniques et élastiques du dioxyde d'uranium

Les propriétés du cristal du dioxyde d'uranium ont été étudiées précédemment en DFT+ U avec la méthode des matrices d'occupation dans la thèse de B. Dorado [60]. Cependant, ces calculs étant un point de départ pour l'étude du combustible nucléaire UO_2 , il est nécessaire de les effectuer avant de commencer l'étude sur les dégâts d'irradiation. De plus, nous avons comparé dans cette partie les résultats obtenus avec la structure cristalline cubique et relaxée de l' UO_2 et avec ou sans la prise en compte des symétries du système, ce qui n'avait pas été fait auparavant. Le code de calcul ABINIT a été utilisé pour cette étude.

3.3.1 Propriétés structurales

Nous avons calculé les propriétés structurales du dioxyde d'uranium en gardant la symétrie cubique (nous imposons $a=b=c$) et en relaxant la structure (nous calculons a , b et c). De plus, nous avons effectué les calculs en gardant ou non les symétries initiales du système. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.1 et comparés avec les résultats obtenus dans d'autres études de calcul de structure électronique et expérimentalement.

Cette étude	a (Å)	b (Å)	c (Å)
GGA+ U AS - AFM (cub.)	5,54 (+1,3 %)	5,54 (+1,3 %)	5,54 (+1,3 %)
GGA+ U NS - AFM (cub.)	5,54 (+1,3 %)	5,54 (+1,3 %)	5,54 (+1,3 %)
GGA+ U AS - AFM (relax.)	5,57 (+1,8 %)	5,57 (+1,8 %)	5,49 (+0,4 %)
GGA+ U NS - AFM (relax.)	5,50 (+0,5 %)	5,58 (+2,0 %)	5,53 (+1,1 %)
Bibliographie	a (Å)	b (Å)	c (Å)
GGA+ U AS - AFM (cub.) [193]	5,52 (+0,9 %)	5,52 (+0,9 %)	5,52 (+0,9 %)
LDA+ U AS - AFM (cub.) [22]	5,41 (-1,1 %)	5,41 (-1,1 %)	5,41 (-1,1 %)
LDA+ U AS - PM (cub.) [22]	5,42 (-0,9 %)	5,42 (-0,9 %)	5,42 (-0,9 %)
PBE0 _{full} AS - AFM (cub.) [236]	5,45 (-0,4 %)	5,45 (-0,4 %)	5,45 (-0,4 %)
PBE0 _{HFCE} AS - AFM (cub.) [186]	5,51 (+0,7 %)	5,51 (+0,7 %)	5,51 (+0,7 %)
HSE06 AS - AFM (cub.) [236]	5,46 (-0,2 %)	5,46 (-0,2 %)	5,46 (-0,2 %)
Expériences [15]	5,4731(4)	5,4731(4)	5,4731(4)

Tableau 3.1 – Paramètres de maille du dioxyde d'uranium calculés dans la structure cubique ou relaxée mais aussi avec ou sans les symétries du système. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

D'après les résultats de notre étude, lorsque l'on relaxe la structure en prenant en compte les symétries du système, le cristal ne reste pas cubique et on observe une déformation suivant l'axe z . Cette déformation est due à l'approximation antiferromagnétique $1\vec{k}$ utilisée dans nos calculs et comme cela a été déjà montré par Dorado [60]. Lorsque l'on ne tient pas compte des symétries, on remarque une déformation des paramètres de maille dans les trois directions ($a \neq b \neq c$).

3.3.2 Propriétés électroniques

La densité d'états électronique (DOS) totale a été calculée pour le dioxyde d'uranium dans son état fondamental. Elle est représentée sur la Figure 3.1 avec et sans la prise en compte des symétries du système dans le calcul. Comme les densités d'états obtenues pour la structure cubique ou relaxée sont très similaires, seules les densités d'états obtenues avec la structure relaxée sont représentées. Les valeurs des largeurs de la bande interdite sont présentées dans le Tableau 3.2. On observe une largeur de la bande interdite d'environ 2,1 eV pour les deux cas, ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale [31]. Des différences faibles sont trouvées entre les calculs avec et sans la prise en compte des symétries du système. Cependant, le pic des états $5f$ de l'uranium (U- $5f$) sous le niveau de Fermi est trouvé dédoublé lorsque les symétries sont prises en compte alors qu'un seul pic est obtenu lorsque les symétries du système sont retirées du calcul. Le calcul obtenu sans les symétries du système est le plus proche des résultats expérimentaux (voir Figure 3.1) qui présente un pic U- $5f$ sous le niveau de Fermi non dédoublé.

Cette étude	Gap (eV)
GGA+ U AS - AFM (cub.)	2,00 (-0,5 %)
GGA + U NS - AFM (cub.)	2,10 (0,0 %)
GGA + U AS - AFM (relax.)	2,00 (-0,5 %)
GGA + U NS - AFM (relax.)	2,10 (0,0 %)
Bibliographie	Δ (eV)
LDA+ U AS - AFM (cub.) [193]	1,80 (-14,3 %)
PBE0 _{full} AS - AFM (cub.) [236]	3,13 (+49,0 %)
PBE0 _{HFCE} AS - AFM (cub.) [186]	1,66 (-21,0 %)
HSE06 AS - AFM (cub.) [236]	2,39 (+13,1 %)
Expériences [31]	2,14

Tableau 3.2 – Largeur de la bande interdite pour les différentes conditions de calculs utilisées : avec (AS) ou sans (NS) les symétries du système et structure cubique (cub.) ou relaxée (relax.). L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

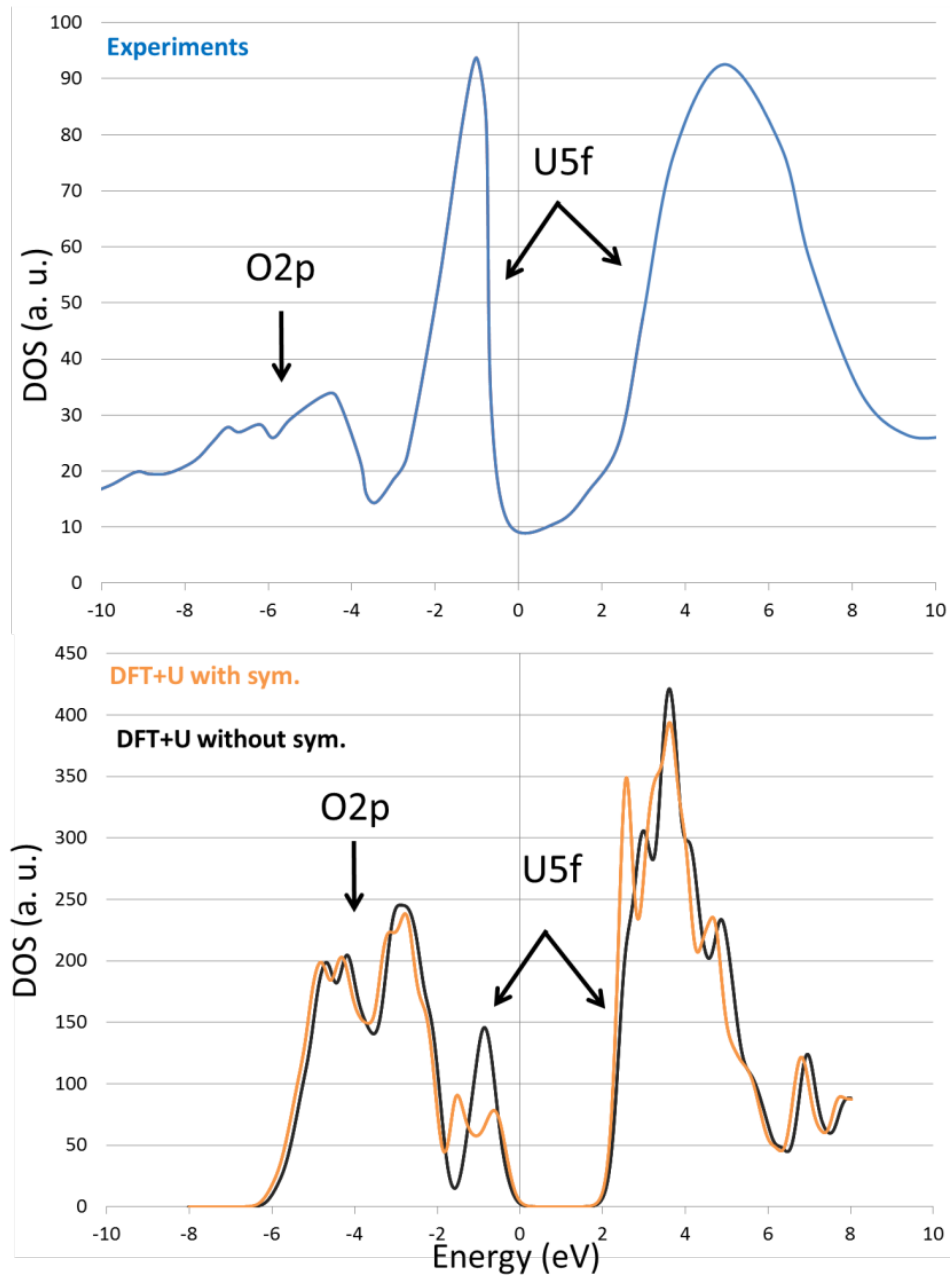


FIGURE 3.1 – Densités d'états totales de l'état fondamental obtenues en prenant en compte les symétries du système (orange) et sans les symétries du système (noire) comparées aux résultats expérimentaux de Baer et Schoenes (bleu) [28].

La différence entre les densités d'états avec ou sans les symétries est due à la différence dans le remplissage des matrices d'occupation des électrons $5f$. Le remplissage de la matrice reflète la symétrie du cristal. Nous présentons les matrices obtenues dans la base des harmoniques sphériques réelles. Les matrices d'occupation correspondant au remplissage électronique des orbitales $5f$ pour les électrons spin-up et spin-down dans l'état fondamental en prenant en compte les symétries du système sont présentées ci-dessous :

$$\begin{array}{c} \text{Spin - up} \\ \left(\begin{array}{ccccccc} \mathbf{0.351} & 0.000 & -\mathbf{0.443} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & \mathbf{0.100} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ -\mathbf{0.443} & 0.000 & \mathbf{0.665} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.035} & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.665} & 0.000 & \mathbf{0.443} \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.025} & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.443} & 0.000 & \mathbf{0.351} \end{array} \right) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Spin - down} \\ \left(\begin{array}{ccccccc} \mathbf{0.028} & 0.000 & \mathbf{0.007} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & \mathbf{0.085} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ \mathbf{0.007} & 0.000 & \mathbf{0.022} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.029} & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.022} & 0.000 & -\mathbf{0.007} \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.019} & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & -\mathbf{0.007} & 0.000 & \mathbf{0.028} \end{array} \right) \end{array}$$

Les matrices obtenues sans prendre en compte les symétries du système sont présentées ci-dessous :

$$\begin{array}{c} \text{Spin - up} \\ \left(\begin{array}{ccccccc} \mathbf{0.535} & 0.000 & \mathbf{0.471} & -\mathbf{0.001} & 0.000 & -\mathbf{0.000} & 0.000 \\ 0.000 & \mathbf{0.109} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ \mathbf{0.471} & 0.000 & \mathbf{0.461} & \mathbf{0.000} & 0.000 & -\mathbf{0.001} & 0.000 \\ -\mathbf{0.001} & 0.000 & -\mathbf{0.000} & \mathbf{0.511} & 0.000 & -\mathbf{0.471} & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.029} & 0.000 & -\mathbf{0.006} \\ \mathbf{0.000} & 0.000 & -\mathbf{0.001} & -\mathbf{0.471} & 0.000 & \mathbf{0.494} & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & -\mathbf{0.006} & 0.000 & \mathbf{0.033} \end{array} \right) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Spin-down} \\ \left(\begin{array}{ccccccc} \mathbf{0.027} & 0.000 & \mathbf{0.003} & 0.000 & 0.00000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & \mathbf{0.088} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ \mathbf{0.003} & 0.000 & \mathbf{0.022} & 0.000 & 0.00000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.028} & 0.000 & \mathbf{0.000} & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.023} & 0.000 & -\mathbf{0.004} \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.000} & 0.000 & \mathbf{0.019} & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & -\mathbf{0.004} & 0.000 & \mathbf{0.025} \end{array} \right) \end{array}$$

Les matrices de l'état fondamental trouvées avec les symétries du système sont bien symétriques, avec des éléments égaux dans la diagonale, par exemple en (1,1) et (7,7) ou en (3,3) et (5,5) dans la matrice spin-up. Pour les matrices obtenues sans la prise en compte des symétries du système, il n'y a aucun élément de matrices égaux dans la diagonale. Ces différences entre les matrices d'occupation électronique de l'état fondamental avec et sans la prise en compte des symétries du système explique la différence obtenue pour le pic U-5*f* de la bande de valence dans les densités d'états électroniques. Nous avons calculé les traces des matrices spin-up et spin-down pour les deux cas et nous avons obtenu $\text{Tr}(\text{spin-up}) = 2,18$ et $\text{Tr}(\text{spin-down}) = 0,23$ ce qui nous donne un nombre d'électrons *f* de 1,95 qui est cohérent avec les deux électrons *f* corrélés attendus dans UO_2 .

Les structures de bande sur les points *k* particuliers Γ (0,0 0,0 0,0), *Z* (0,0 0,0 0,5), *R* (0,0 0,5 0,5), *X*(0,0 0,5 0,5), *M* (0,5 0,5 0,0) et *A* (0,5 0,5 0,5) ont été calculées afin de vérifier les différences observées dans les densités d'états avec et sans la prise en compte des symétries du système. Les structures de bandes de l' UO_2 ont déjà été étudiées dans la littérature [237] mais la comparaison des structures de bandes avec et sans la prise en compte des symétries n'avait jamais été réalisée à notre connaissance. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.2.

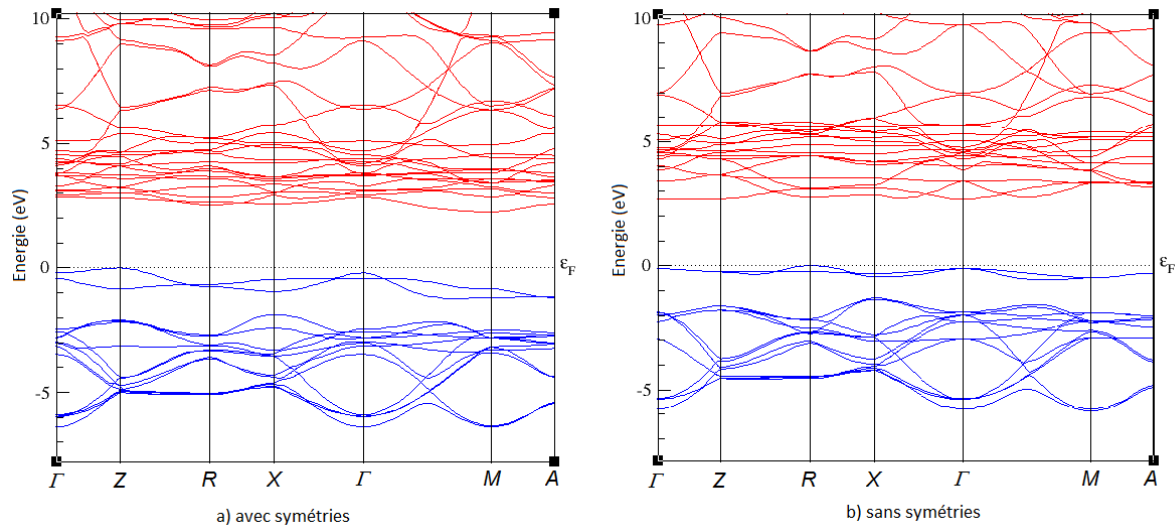


FIGURE 3.2 – Structure de bande dans l'état fondamental du système (a) avec et (b) sans la prise en compte des symétries du système : bande de valence (bleu) et bande de conduction (rouge).

On voit sur la Figure 3.2 que la bande interdite du matériau est une bande interdite indirecte (entre *Z* et *M* avec la prise en compte des symétries et entre *R* et *Z* sans la prise en compte des symétries). On n'observe pas de grandes différences entre les structures de bande avec et sans la prise en compte des symétries. La seule différence significative est la mise en évidence

du dédoublement du pic $U-5f$ sous le niveau de Fermi que l'on observait dans les densités d'états électroniques (voir Figure 3.1). En effet pour un niveau de Fermi ϵ_F entre 0 et -1 eV, on observe :

- deux courbes assez distinctes pour la structure de bande avec la prise en compte des symétries (Figure 3.2 a) qui correspondent aux deux pics $U-5f$ sous le niveau de Fermi observés dans la DOS.
- deux courbes très proches pour la structure de bande sans la prise en compte des symétries (Figure 3.2 b) qui correspondent au seul pic $U-5f$ sous le niveau de Fermi observé dans la DOS.

3.3.3 Propriétés élastiques

Le module de compressibilité et les constantes élastiques du dioxyde d'uranium dans la phase fluorine ont été calculés en prenant en compte ou non les symétries du cristal et en relaxant ou non la structure de l' UO_2 . Les résultats obtenus sont présentés dans les Tableaux 3.3 et 3.4.

Cette étude	B (GPa)
GGA+ U AS - AFM (cub.)	193 (-6,8 %)
GGA + U NS - AFM (cub.)	193 (-6,8 %)
GGA + U AS - AFM (relax.)	194 (-6,3 %)
GGA + U NS - AFM (relax.)	194 (-6,3 %)
Bibliographie	B (GPa)
LDA+ U AS - AFM (cub.) [193]	209 (+1,0 %)
PBE0 _{full} AS - AFM (cub.) [236]	219 (+5,8 %)
PBE0 _{HFC} AS - AFM (cub.) [186]	199 (-3,9 %)
HSE06 AS - AFM (cub.) [236]	218 (+5,3 %)
Expériences [15]	207(2)

Tableau 3.3 – Modules de compressibilité d' UO_2 calculés dans la structure cubique (cub.) ou relaxée (relax.) et avec (AS) ou sans (NS) les symétries du système. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

On observe dans le Tableau 3.3 que le module de compressibilité n'est pas affecté par la prise en compte des symétries du système. Si l'on compare ces résultats avec les résultats d'expériences et de calculs de la littérature, nous trouvons que le module de compressibilité obtenu dans notre étude est plus faible.

Les constantes élastiques C_{11} et C_{12} (voir Tableau 3.4) n'ont pas pu être calculées en imposant la structure cubique car les petites déformations utilisées pour le calcul font retomber la structure dans la structure distordue plus stable avec l'ordre AFM considéré, ce qui est incompatible avec le calcul des constantes élastiques. La constante C_{44} a été calculée mais elle est en très mauvais accord avec les résultats obtenus avec la structure relaxée ou sans les symétries du système. Lorsque l'on ne prend pas en compte les symétries du système ou lorsque l'on laisse relaxer la structure, les constantes élastiques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Cette étude	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
GGA+ U AS - AFM (cub.)	/	/	15 (-75,0 %)
GGA + U NS - AFM (cub.)	363 (-6,7 %)	108 (-9,2 %)	60 (0 %)
GGA + U AS - AFM (relax.)	361 (-7,2 %)	110 (-7,6 %)	71 (+18,3 %)
GGA + U NS - AFM (relax.)	352 (-9,5 %)	114 (-4,2 %)	63 (+5,0 %)
Expériences [37]	$389 \pm 1,7$	$119 \pm 1,7$	$60 \pm 0,3$

Tableau 3.4 – Constantes élastiques d' UO_2 calculées dans la structure cubique (cub.) et relaxée (relax.) mais aussi avec (AS) et sans (NS) les symétries du système. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

3.4 Étude de l'énergie de formation des défauts ponctuels d' UO_2 avec différents états de charge

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus pour la formation de défauts ponctuels dans l' UO_2 en fonction de la stœchiométrie et pour différents états de charge des défauts. Tout d'abord, la méthode permettant d'obtenir les différentes conditions de stœchiométrie est présentée. Nous présentons ensuite les résultats des énergies de formation et d'agrégation de défauts que nous avons obtenus. Le code de calcul VASP a été utilisé pour cette étude. Pour des raisons de temps de calcul, nous avons gardé les symétries du système et relaxé la structure dans nos calculs DFT+ U . Grâce à cela, nous obtenons nos résultats dans la structure fluorine dans un temps de calcul raisonnable pour les calculs impliquant des défauts ponctuels et des produits de fission dans l' UO_2 . Cette étude a été réalisée conjointement avec Julia Wiktor, doctorante au Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles.

3.4.1 Amélioration de la méthode de calcul des énergies de formation des défauts ponctuels

Les études précédentes sur les défauts ponctuels dans UO_2 utilisent une formule simplifiée pour le calculs des énergies de formation et les énergies des potentiels chimiques de l'uranium et de l'oxygène dans l' UO_2 ont été approximées par leurs valeurs dans $\text{U-}\alpha$ et dans la molécule d' O_2 suivant les études. Nous résumons ici les potentiels chimiques utilisés précédemment dans la littérature. Dans les études de Freyss *et al.* [92], Iwasawa *et al.* [97] et Dorado *et al.* [60, 96] les potentiels chimiques de l'uranium et de l'oxygène dans l' UO_2 ont été pris constant à leur valeur dans la molécule d' O_2 pour les défauts oxygènes et dans $\text{U-}\alpha$ pour les défauts uranium. Dans l'étude de Crocombette [95], seule la sur-stœchiométrie a été étudiée où le potentiel chimique de l'oxygène a été fixé à sa valeur dans la molécule d' O_2 . Enfin, dans les articles de Nerikar *et al.* [94] et Crocombette *et al.* [91], le potentiel chimique de l'oxygène a été fixé dans la molécule d' O_2 en condition sur-stœchiométrique et le potentiel chimique de l'uranium a été fixé dans $\text{U-}\alpha$ en condition sous-stœchiométrique. Comme il existe de grandes différences entre les potentiels chimiques utilisées dans la littérature et entre les résultats obtenus, nous avons déterminée une méthode permettant d'obtenir les énergies de formation des défauts neutres et chargés de façon justifiée.

Les potentiels chimiques des atomes d'uranium et d'oxygène dans l' UO_2 ne sont pas connus et ne peuvent pas être déterminés explicitement à partir des calculs. Cependant, les intervalles accessibles peuvent être estimés à partir de l'enthalpie de formation standard de l' UO_2 et des énergies des atomes d'uranium et d'oxygène dans leurs états de référence (uranium α et molécule de dioxygène) [238, 239]. Les choix de ces références et leurs influences sur les énergies de formation sont décrits dans cette partie.

Nous utilisons dans cette partie l'équation définissant l'énergie de formation des défauts ponctuels présentée dans la partie du Chapitre 2 de cette thèse :

$$E_f(V_X, q) = E_{\text{tot}}(V_X, q) - n_O \mu_O^{\text{UO}_2} - n_U \mu_U^{\text{UO}_2} + q(E_{VBM} + \mu_e + \Delta V) + \Delta E_{el}(q) \quad (3.1)$$

Lorsque l'on considère des défauts chargés, les énergies ne sont plus constantes mais dépendent du niveau de Fermi du matériau qui correspond au potentiel chimique de l'électron μ_e . Pour obtenir des énergies de formation en utilisant l'Equation 3.1, nous devons de plus connaître les énergies des atomes d'oxygène et d'uranium dans l' UO_2 , c'est-à-dire leurs potentiels chimiques $\mu_U^{\text{UO}_2}$ et $\mu_O^{\text{UO}_2}$. Ces valeurs ne peuvent pas être obtenues par calcul et dépendent de la stœchiométrie du matériau. On peut cependant écrire deux relations :

$$\mu_{UO_2}^{crystal} = \mu_U^{UO_2} + 2\mu_O^{UO_2} \quad (3.2)$$

et

$$\mu_{UO_2}^{crystal} - \mu_U^{Umet.} - 2\mu_O^{O_2} = \Delta H_f^{UO_2} \quad (3.3)$$

où $\mu_U^{Umet.}$ est l'énergie d'un atome d'uranium dans U- α , $\mu_O^{O_2}$ est l'énergie d'un atome d'oxygène dans une molécule d'O₂ et $\Delta H_f^{UO_2}$ est l'enthalpie de formation de l'UO₂. On peut considérer uniquement les différences entre les potentiels chimiques des atomes dans l'UO₂ et dans leur état de référence,

$$\Delta\mu_U = \mu_U^{UO_2} - \mu_U^{Umet.} \quad (3.4)$$

$$\Delta\mu_O = \mu_O^{UO_2} - \mu_O^{O_2} \quad (3.5)$$

En introduisant $\Delta\mu_U$ et $\Delta\mu_O$ dans l'Equation 3.1 on obtient :

$$E_f(V_X, q) = E_{tot}(V_X, q) - n_O(\mu_O^{O_2} + \Delta\mu_O) - n_U(\mu_U^{Umet.} + \Delta\mu_U) + q(E_{VBM} + \mu_e + \Delta V) + \Delta E_{el}(q) \quad (3.6)$$

Par définition, les potentiels chimiques de l'oxygène et de l'uranium dans l'UO₂ doivent être plus petits que dans leur état de référence, limite à laquelle le matériau se décompose. $\Delta\mu_U$ et $\Delta\mu_O$ doivent donc être plus petits que zéro. On a donc les trois relations suivantes :

$$\Delta\mu_U + 2\Delta\mu_O = \Delta H_f^{UO_2} \quad (3.7)$$

$$\Delta H_f^{UO_2} < \Delta\mu_U < 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{2}\Delta H_f^{UO_2} < \Delta\mu_O < 0 \quad (3.9)$$

L'enthalpie de formation de UO₂ étant grande (-11,23 eV expérimentalement et -10,53 eV calculé), ces intervalles restent toutefois très importants :

$$-11,23 \text{ eV} < \Delta\mu_U < 0$$

et

$$-5,62 \text{ eV} < \Delta\mu_O < 0$$

Le but est de restreindre ces intervalles de potentiels chimiques accessibles pour les différentes conditions de stœchiométries de l'UO₂. Tout d'abord, les intervalles peuvent être légèrement diminués en considérant les enthalpies de formation de différentes phases du système U-O. En suivant le raisonnement de Na-Phattalung *et al.* [240] qui a également été utilisé dans l'étude de Hong *et al.* [241], nous avons tracé $\Delta\mu_U$ en fonction de $\Delta\mu_O$ (voir Figure 3.3) pour les différentes phases U_xO_y en gardant l'égalité suivante :

$$\Delta H_f^{U_xO_y} = x\Delta\mu_U + y\Delta\mu_O \quad (3.10)$$

Comme les enthalpies de formation d'U₃O₈ et U₄O₉ sont difficiles à calculer en raison des complexités des phases et l'inconnue des valeurs U et J adaptées pour ces calculs DFT+ U , nous avons utilisé les valeurs expérimentales de ΔH_f pour tous les systèmes U-O de la référence [242]. Le fait que la valeur que nous avons calculée pour UO₂ (-10,54 eV) à partir de calculs DFT+ U (GGA+ U) pour U- α et de calculs DFT standard (GGA) pour la molécule d'O₂, soit proche de la valeur expérimentale (-11,23 eV) valide l'utilisation des enthalpies de formation expérimentales pour tous les systèmes U-O.

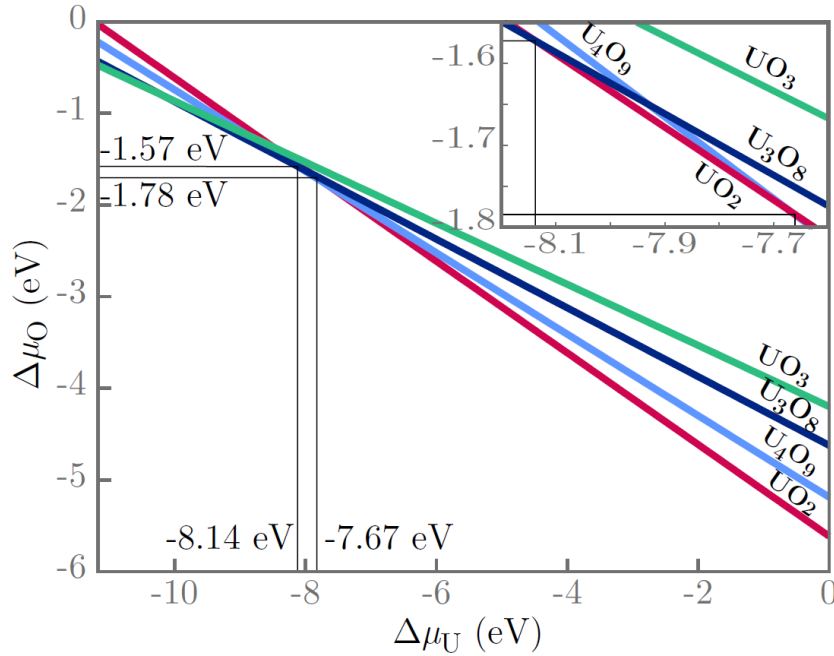


FIGURE 3.3 – $\Delta\mu_U$ en fonction de $\Delta\mu_O$ pour différentes phases du système U-O : UO₂ en rouge, U₄O₉ en bleu clair, U₃O₈ en bleu foncé et UO₃ en vert.

On peut voir d'après la Figure 3.3 que UO₂ est stable ($\Delta\mu_U$ et $\Delta\mu_O$ sont minimisés pour cette phase) lorsque $\Delta\mu_O$ est plus petit que -1,78 eV et $\Delta\mu_U$ est plus grand que -7,67 eV. Pour des valeurs de $\Delta\mu_O$ plus élevées, qui correspondent à des conditions encore plus sur-

stœchiométriques, U_4O_9 précipite. Nous obtenons alors de nouveaux intervalles pour $\Delta\mu_U$ et $\Delta\mu_O$:

$$-7,67 \text{ eV} < \Delta\mu_U < 0$$

et

$$-5,62 \text{ eV} < \Delta\mu_O < -1,78 \text{ eV}$$

Comme ces intervalles sont encore grands, nous les avons restreints en imposant une contrainte sur les énergies de formation de lacunes, de la même manière que Pukari *et al.* [243] pour ZrN. Dans leur étude, ils ont imposé des potentiels chimiques pour Zr et N de façon à ce que les énergies de formation des lacunes élémentaires soient positives afin d'éviter une formation spontanée des lacunes qui conduirait à la décomposition du matériau. Dans l' UO_2 , V_O^{2+} et V_U^{4-} ont les énergies de formation les plus basses pour les conditions respectivement sous-stœchiométriques et sur-stœchiométriques (les détails de ces résultats sont présentés dans la partie 3.4.2.1). Nous imposons donc que les monolacunes aient des énergies de formation positives pour le niveau de Fermi au milieu du gap, c'est-à-dire pour un potentiel chimique de l'électron $\mu_e = 1,2 \text{ eV}$ (comme nous avons trouvé un gap de $2,4 \text{ eV}$). Il est à noter que les matériaux sous-stœchiométriques et sur-stœchiométriques voient leur niveau de Fermi légèrement déplacé du milieu du gap respectivement vers la bande de valence et de conduction, il s'agit donc d'une approximation de seulement considérer des énergies de formation positives pour les lacunes pour $\mu_e = 1,2 \text{ eV}$. L'énergie de formation positive de la lacune d'uranium est assurée par un $\Delta\mu_U$ plus grand que $-6,12 \text{ eV}$ (voir Figure 3.4). La contrainte sur l'énergie de formation de la lacune d'oxygène implique un $\Delta\mu_U$ plus petit que $-0,91 \text{ eV}$. Finalement, nous trouvons :

$$-6,12 \text{ eV} < \Delta\mu_U < -0,91 \text{ eV}$$

et

$$-4,80 \text{ eV} < \Delta\mu_O < -2,19 \text{ eV}$$

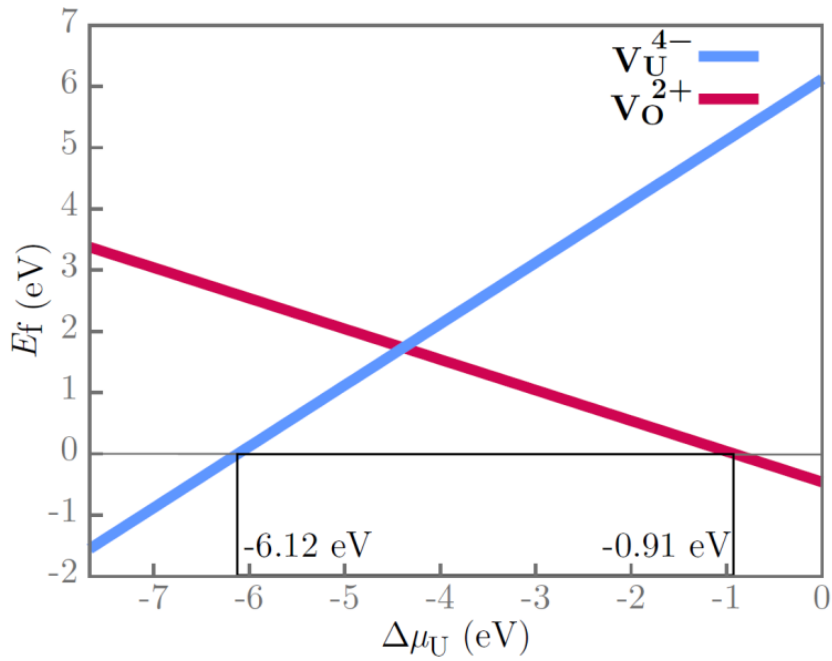


FIGURE 3.4 – Énergies de formation de V_U^{4-} (bleu) et V_O^{2+} (rouge) en fonction de $\Delta\mu_U$. Les énergies sont celles calculées pour un niveau de Fermi au milieu du gap.

Ces limites nous permettent de définir des domaines de potentiels chimiques pour les différentes conditions de stœchiométries. Les régimes définis sont alors les suivants :

- régime sur-stœchiométrique avec $\Delta\mu_O = -2,19$ eV et $\Delta\mu_U = -6,12$ eV
- régime stœchiométrique pour les valeurs médianes $\Delta\mu_O = -3,49$ eV et $\Delta\mu_U = -3,52$ eV
- régime sous-stœchiométrique avec $\Delta\mu_O = -4,80$ eV et $\Delta\mu_U = -0,91$ eV

Ces valeurs peuvent différer légèrement de celles du matériau réel car nous avons imposé des contraintes sur les énergies de formation des lacunes d'oxygène et d'uranium.

3.4.2 Énergies de formation des défauts ponctuels dans UO_2 avec différents états de charge

Nous avons divisé les défauts ponctuels étudiés en trois groupes. Le premier type de défauts que nous avons considérés (appelés "petits défauts") est composé des défauts ponctuels élémentaires : les mono-lacunes et mono-interstitiels d'oxygène et d'uranium, mais aussi le di-interstitiel d'oxygène (atomes d'oxygène positionnés dans deux sites interstitiels octaédriques adjacents), le di-interstitiel d'oxygène partagé (les deux atomes d'oxygène dans les sites interstitiels octaédriques adjacents poussent un atome d'oxygène de son site : les trois atomes forment un triangle isocèle autour du site de l'atome d'oxygène du réseau) et la bi-lacune U-O (lacunes d'uranium et d'oxygène en plus proches voisins).

Le second type de défaut étudié est le défaut de Schottky lié (BSD) contenant une lacune d'uranium et deux lacunes d'oxygène en sites plus proches voisins. Trois configurations sont possibles pour ce défaut : les deux lacunes d'oxygène pouvant être alignées suivant les directions cristallographiques (100), (110) et (111). Ces trois défauts sont appelés respectivement BSD1, BSD2 et BSD3.

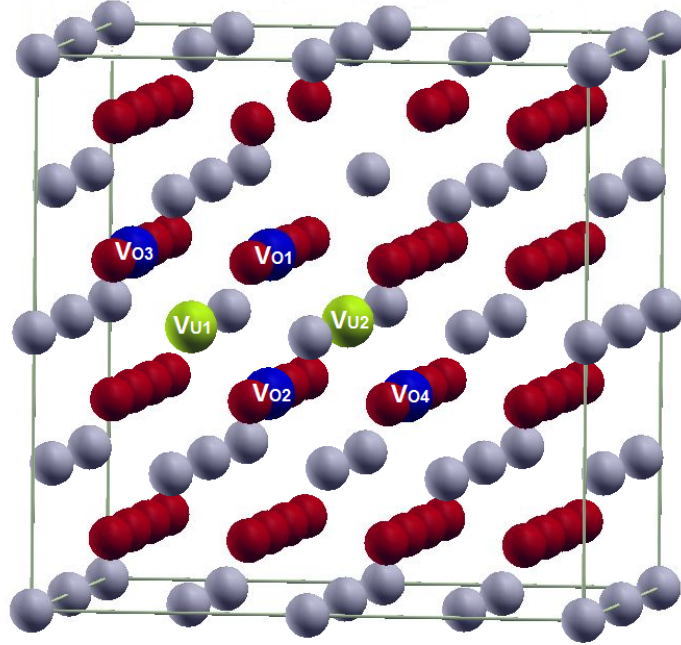


FIGURE 3.5 – Représentation des différentes lacunes étudiées contenant au moins deux lacunes d'uranium (V_{U1} et V_{U2}) et de une à quatre lacunes d'oxygène (V_{O1} , V_{O2} , V_{O3} et V_{O4}).

Les derniers types de défauts considérés sont les défauts contenant au moins deux lacunes d'uranium que nous avons représentés sur la Figure 3.5 : la bi-lacune $2V_U$ composée de V_{U1} et V_{U2} , la tri-lacune $2V_U + V_O$ composée de V_{U1} , V_{U2} et V_{O1} , la tétra-lacune $2V_U + 2V_O$ composée de V_{U1} , V_{U2} , V_{O1} et V_{O2} et le bi-Schottky $2V_U + 4V_O$ composé de V_{U1} , V_{U2} , V_{O1} , V_{O2} , V_{O3} et V_{O4} . Nous avons considéré plusieurs états de charge pour les différents défauts listés ci-dessus. Les énergies de formation des défauts chargés dépendent du potentiel chimique de l'électron (μ_e), qui est équivalent au niveau de Fermi (voir Équation 3.1). Comme expliqué dans le Chapitre 2, μ_e change entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, nous présentons donc les résultats à travers le gap du matériau, qui est de 2,4 eV avec le code VASP avec les paramètres de calcul que nous avons utilisé. Il est important de noter que dans le cas stœchiométrique, le niveau de Fermi est au milieu du gap. Dans les cas sous et sur-stœchiométriques le niveau de Fermi est légèrement décalé. Pour UO_{2+x} le niveau de Fermi se déplace vers la bande de valence alors que pour UO_{2-x} le niveau de Fermi se déplace vers la bande de conduction. Ce décalage est schématisé sur les différentes figures

par des bandes grises (UO_{2+x}) ou jaunes (UO_{2-x}).

3.4.2.1 Petits défauts

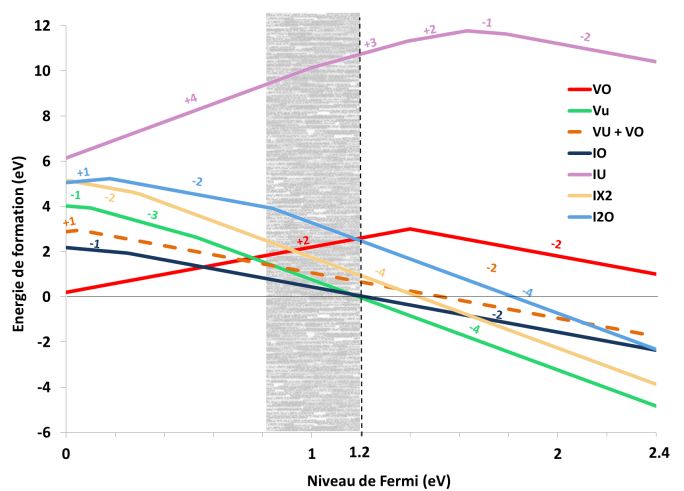
Les énergies de formation des petits défauts sont présentées sur la Figure 3.6. Trois cas sont considérés : les conditions sous-stœchiométrique, stœchiométrique et sur-stœchiométrique comme décrit dans la partie 3.4.1.

On voit sur la Figure 3.6 que la stabilité relative des différentes charges pour un même défaut est identique pour les différents régimes de stœchiométrie. La stœchiométrie affecte en revanche la position du niveau de Fermi et la stabilité relative des différents défauts.

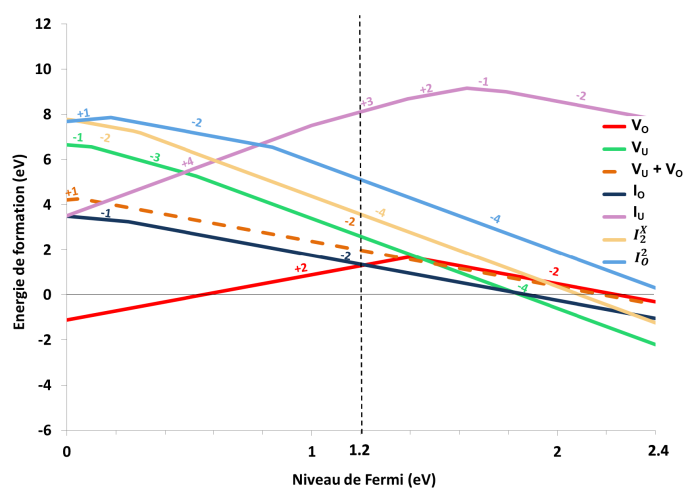
On remarque que pour le niveau de Fermi au milieu du gap les défauts les plus stables sont : V_O^{2+} , I_O^{2-} , V_U^{4-} , I_U^{3+} , $(I_2^O)^{4-}$ et $(V_O + V_U)^{2-}$. Les charges les plus stables sont donc en accord avec un caractère complètement ionique de l' UO_2 pour tous les défauts sauf le défaut interstitiel uranium qui est un des défauts les moins stables. La présence uniquement d'ions U^{4+} est donc favorable comparée à la formation d'ions U^{5+} et U^{3+} . Ces résultats montrent que les états de charge des défauts ne peuvent pas être négligés dans les études sur l' UO_2 .

Dans le cas stœchiométrique, V_O^{2+} et I_O^{2-} ont la même énergie pour le niveau de Fermi au milieu du gap. Ceci est un résultat important qui est cohérent avec la définition d'un matériau stœchiométrique. Dans l' UO_2 stœchiométrique, le ratio entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes d'uranium est de 2,00. Proche de la stœchiométrie, nous avons trouvé le mono-interstitiel et la mono-lacune d'oxygène comme les défauts les plus stables, la bi-lacune U-O et la lacune d'uranium sont trouvées respectivement 0,62 et 1,24 eV plus élevées. Les concentrations des ces défauts oxygènes sont donc beaucoup plus élevées que la concentration des autres défauts et ils sont les défauts maintenant la stœchiométrie. A la stœchiométrie, leur concentration intrinsèque doit donc être la même, ce qui est le cas si leur énergie de formation est égale. Ceci confirme la validité du formalisme utilisé dans cette étude pour les calculs des énergies de formation de défauts. Le calcul des énergies utilisées dans les études précédentes [94, 95] ne permettait pas d'obtenir ce résultat.

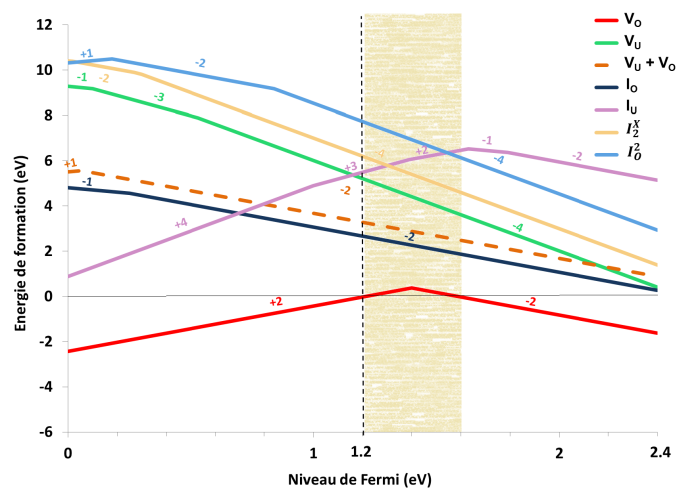
Dans le cas de l' UO_2 sur-stœchiométrique, nous avons trouvé que la lacune V_U^{4-} est le défaut présentant l'énergie de formation la plus basse lorsque le niveau de Fermi est au milieu du gap. Cependant, dans ce type de matériau, le niveau de Fermi est déplacé vers la bande de valence (partie grise de la Figure 3.6 a) et l'énergie de formation de l'interstitiel I_O^{2-} peut devenir similaire voire plus petite que pour la lacune d'uranium. Nous pouvons dire que ces deux défauts devraient être les plus stables dans UO_{2+x} .



a) sur-stœchiométrique



b) stœchiométrique



c) sous-stœchiométrique

FIGURE 3.6 – Énergies de formation des "petits défauts" dans le cas (a) sur-stœchiométrique, (b) stœchiométrique et (c) sous-stœchiométrique : la lacune d'oxygène (rouge), la lacune d'uranium (vert), la bilacune U-O (pointillé orange), l'interstitiel d'oxygène (bleu), l'interstitiel d'uranium (violet), le di-interstitiel d'oxygène séparé (jaune) et le di-interstitiel d'oxygène (bleu clair). La charge des défauts est indiquée au-dessus de chaque portion de droite.

En régime sous-stœchiométrique, V_O^{2+} est le défaut le plus stable comme on peut le voir sur la Figure 3.6 c. Il faut noter que pour les niveaux de Fermi au-dessus du milieu du gap nous trouvons la lacune d'oxygène négative avec une charge de -2 ce qui peut paraître surprenant. Dans les études précédentes, cet état de charge a seulement été pris en compte dans l'article de Crocombette *et al.* [91] et a été prédit stable seulement pour quelques meV à l'extrémité du gap. La présence de cette lacune d'oxygène négative pourrait être confirmée par la spectroscopie d'annihilation de position.

3.4.2.2 Défauts de Schottky

Les énergies de formation des défauts de Schottky liés sont présentées sur la Figure 3.7. Comme il s'agit d'un défaut stœchiométrique, son énergie de formation ne dépend ni de la stœchiométrie ni du choix des potentiels chimiques de référence des atomes d'oxygène et d'uranium mais seulement du niveau de Fermi.

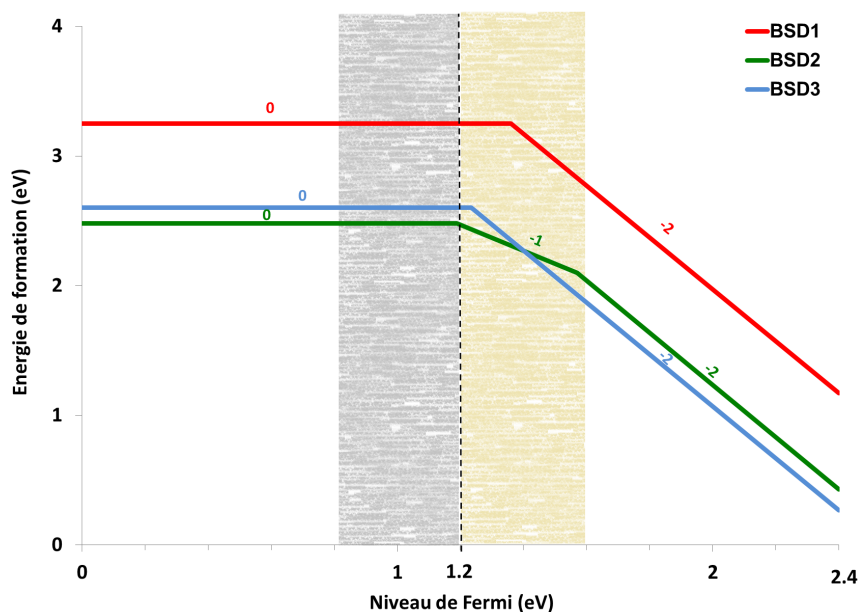


FIGURE 3.7 – Énergies de formation des défauts de Schottky : BSD1 (rouge), BSD2 (vert) et BSD3 (bleu). La charge des défauts est indiquée au-dessus de chaque portion de droite.

Le schéma ionique est respecté puisque pour les trois configurations du défaut de Schottky la charge neutre est la plus stable sur une grande partie du gap. Pour les niveaux de Fermi au-dessus du milieu du gap, les trois défauts de Schottky deviennent négatifs. Le BSD2 est la configuration la plus stable lorsque le niveau de Fermi est au milieu du gap, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Crocombette [95]. Pour un niveau de Fermi plus élevé, nous avons trouvé que le BSD3 a une énergie de formation plus faible contrairement à ce qui a

été trouvé dans l'étude de Crocombette [95] où le BSD2 est trouvé plus stable. Cette différence est probablement due au choix de la méthode utilisée pour éviter les états métastables. Pour un niveau de Fermi se rapprochant de la bande de conduction, ce qui correspondrait à UO_2 sous-stœchiométrique, les défauts de Schottky sont trouvés négativement chargés. Ces résultats montrent que les défauts de Schottky peuvent être chargés dans l' UO_{2-x} .

3.4.2.3 Défauts contenant deux lacunes d'uranium

Les énergies de formation calculées pour les amas lacunaires contenant au moins deux lacunes d'uranium sont présentées dans la Figure 3.8. Comme pour les défauts ponctuels, trois conditions stœchiométriques sont considérées. On peut tout d'abord observer que les

états de charge pour tous les amas excepté le bi-Schottky sont en accord avec les charges formelles des défauts ponctuels. Dans les trois conditions stœchiométriques pour le niveau de Fermi milieu du gap, nous avons trouvé les états de charge les plus stables suivants :

- (-8) pour $2V_U$
- (-6) pour $2V_U + V_O$
- (-4) pour $2V_U + 2V_O$
- (-1) pour le bi-Schottky ($2V_U + 4V_O$)

Pour le bi-Schottky, on observe la charge nulle attendue seulement pour des niveaux de Fermi en-dessous du milieu du gap. La charge non nulle observée pour l'énergie de Fermi au milieu du gap peut être due soit à une réorganisation de la charge pour les gros défauts soit à des tailles de supercellules trop petites. Les énergies de formation des amas trouvées sont relativement petites dans le cas de l' UO_2 sur-stœchiométrique (voir Figure 3.8 a), ce qui signifie que leur présence est attendue dans UO_{2+x} .

Ces défauts sont gros et certains présentent des états de charge très élevés. Les erreurs dues à la méthode des supercellules augmentent avec l'augmentation de la charge. Pour des charges élevées (comme par exemple -6 ou -8) les énergies de formation peuvent être entachées d'erreurs dues à l'interaction entre les défauts malgré les corrections utilisées.

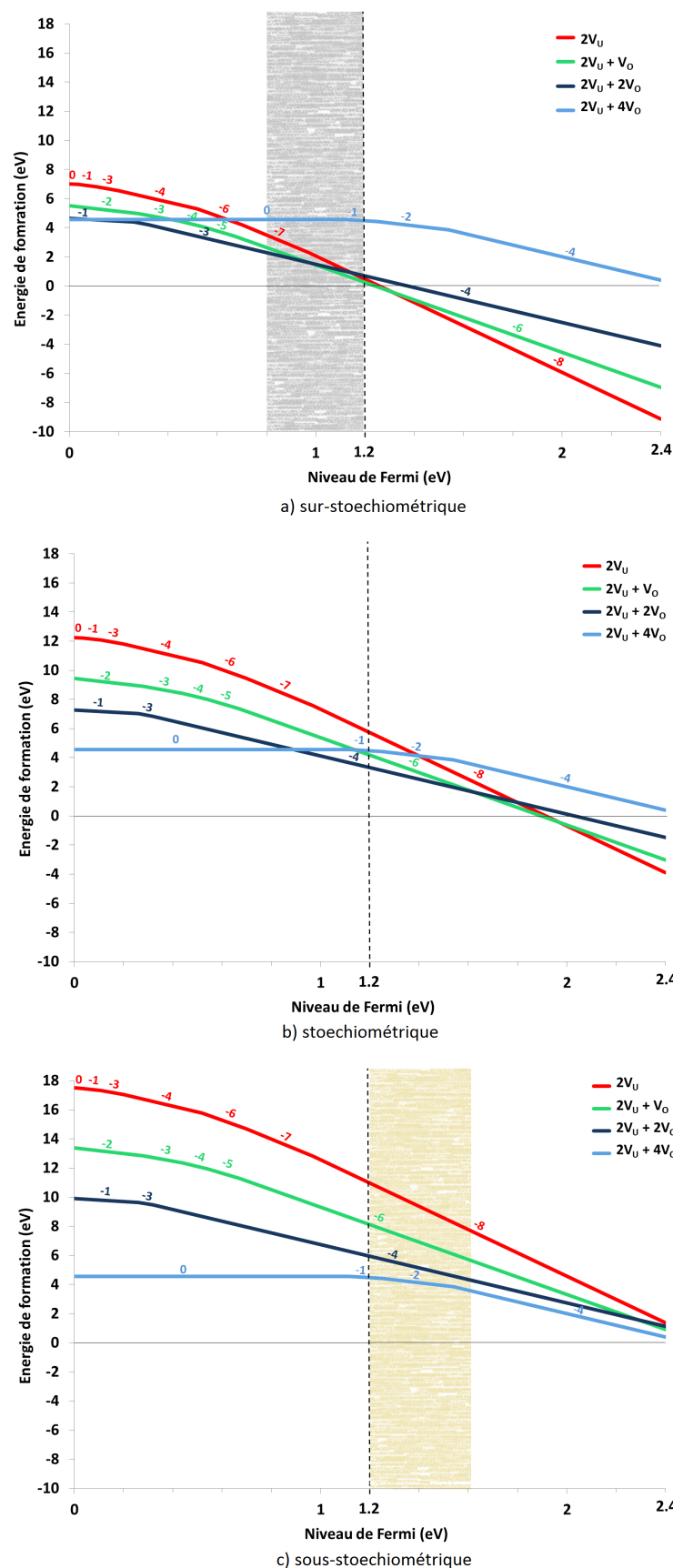


FIGURE 3.8 – Énergies de formation des amas contenant deux lacunes d'uranium dans le cas (a) sur-stœchiométrique, (b) stœchiométrique et (c) sous-stœchiométrique : la bilacune d'uranium (rouge), la tri-lacune $2V_U V_O$ (vert), la tétra-lacune $2V_U 2V_O$ (bleu foncé) et le bi-Schottky $2V_U 4V_O$ (bleu clair). La charge des défauts est indiquée au-dessus de chaque portion de droite.

3.4.3 Comparaison des énergies de formation calculées avec celles disponibles dans la littérature

3.4.3.1 Comparaison avec les résultats de calcul disponibles dans la littérature

Dans les études précédentes de Crocombette *et al.* [102] (DFT standard), Freyss *et al.* [92] (DFT standard) et Dorado *et al.* [93] (DFT+ U combinée avec le contrôle des matrices d'occupation), des potentiels chimiques constants ont été utilisés : $\mu_{\text{O}}^{\text{UO}_2} = \mu_{\text{O}}^{\text{O}_2}$ ($\Delta\mu_{\text{O}} = 0$) pour les défauts oxygènes et $\mu_{\text{U}}^{\text{UO}_2} = \mu_{\text{U}}^{\text{met.}}$ ($\Delta\mu_{\text{U}} = 0$) pour les défauts uranium. Ces études sur les défauts neutres ont montré que l'oxygène interstitiel était le défaut le plus stable dans le dioxyde d'uranium et que la lacune d'uranium n'était pas stable, ce qui est en désaccord avec les résultats de notre étude. Cette différence vient du fait que dans les études précédentes, la comparaison était faite entre un résultat pour l'interstitiel d'oxygène dans les conditions sur-stœchiométriques et un résultat pour la lacune d'uranium dans les conditions sous-stœchiométriques.

Crocombette *et al.* [91, 95] ont utilisé la condition sur-stœchiométrique ($\Delta\mu_{\text{O}} = 0$ et $\Delta\mu_{\text{U}} = \Delta H_{\text{f}}^{\text{UO}_2}$) dans leurs calculs. Ils ont trouvé que la monolacune d'uranium était le défaut le plus stable, ce qui est cohérent avec nos résultats dans les conditions sur-stœchiométriques. Cependant, des énergies de formation négatives ont été obtenues pour ce défaut ce qui veut dire que la lacune d'uranium se forme spontanément dans le matériau. Ceci est dû au fait que pour $\Delta\mu_{\text{O}} = 0$, la phase la plus stable est UO_3 et non UO_2 , comme montré sur la Figure 3.3.

Pour finir, Nerikar *et al.* [94] ont considéré deux cas, le cas sous-stœchiométrique avec l'uranium α choisi comme état de référence, et le cas sur-stœchiométrique avec la molécule d'oxygène choisie comme état de référence. Dans les deux cas, I_{O}^{2-} est trouvé comme étant le défaut le plus stable et l'énergie de formation de la lacune V_{U}^{4-} est approximativement 2 eV plus haute en énergie pour l'énergie de Fermi au milieu du gap. Ce résultat est très différent des résultats obtenus par Crocombette *et al.* [91, 95] et des nôtres. Cette différence peut être due à plusieurs raisons : la plus probable est la convergence vers des états métastables des calculs DFT+ U , la seconde est la différence des énergies utilisées pour la définition des conditions sous et sur-stœchiométriques.

Afin de comparer les différents résultats de calcul plus en détail, nous avons considéré les énergies de formation des défauts stœchiométriques, qui ne dépendent pas des énergies de référence. Nous avons considéré les paires de Frenkel d'oxygène et d'uranium, les défauts de Schottky et anti-Schottky (qui est composé d'un uranium interstitiel et de deux oxygènes interstitiels) infiniment séparés. Nous avons considéré plusieurs configurations pour le calcul de ces énergies :

- Les défauts dans une supercellule unique les plus éloignés possible.
- Addition des énergies de formation des défauts neutres calculées séparément (par exemple $E_f(FPO) = E_f(V_O^0) + E_f(I_O^0)$ pour la paire de Frenkel oxygène neutre).
- Addition des énergies de formation des défauts chargés calculées séparément (par exemple $E_f(FPO) = E_f(V_O^{2+}) + E_f(I_O^{2-})$ pour la paire de Frenkel oxygène chargée).

Cette étude (GGA+U)	FP _O	FP _U	Sch.	Anti Sch.
Supercellule unique (en eV)	2,4	9,1	4,2	10,0
Neutre séparé (en eV)	5,5	16,5	10,5	16,9
Chargé séparé (en eV)	2,6	10,9	5,2	11,0
Andersson <i>et al.</i> [103] (LDA+U)	FP _O	FP _U	Sch.	Anti Sch.
Supercellule unique (en eV)	3,4	-	6,4	-
Neutre séparé (en eV)	5,3	-	10,2	-
Chargé séparé (en eV)	3,3	-	6,0	-
Nerikar <i>et al.</i> [94] (GGA+U)	FP _O	FP _U	Sch.	Anti Sch.
Neutre séparé (en eV)	4,0	15,1	7,6	-
Chargé séparé (en eV)	2,7	-	3,9	-
Crocombette [95] (GGA+U)	FP _O	FP _U	Sch.	Anti Sch.
Neutre séparé (en eV)	7,0	-	11,8	-
Chargé séparé (en eV)	4,2	-	6,4	-
Crocombette <i>et al.</i> [91] (LHFCE)	FP _O	FP _U	Sch.	Anti Sch.
Neutre séparé (en eV)	6,4	-	9,9	-
Chargé séparé (en eV)	4,8	-	5,8	-

Tableau 3.5 – Énergies de formation des paires de Frenkel oxygène et uranium (FP_O et FP_U), du défaut de Schottky isolé (Sch.) et du défaut anti-Schottky isolé (Anti Sch.). Comparaison des résultats obtenus dans une supercellule unique et avec ceux issus de l'addition des énergies de formation des défauts neutres ou chargés dans des supercellules différentes (Neutre séparé ou Chargé séparé).

Des énergies de formation beaucoup plus faibles sont observées lorsque des défauts chargés sont considérés, comme cela a déjà été montré par Crocombette [95] et Andersson *et al.* [103]. Ceci veut dire que d'avoir seulement des ions U⁴⁺ dans le système est plus favorable que d'avoir des ions U³⁺ et U⁵⁺, comme cela a été montré pour les énergies de formation de défauts ponctuels de la partie 3.4.2. Les résultats obtenus prenant en compte les défauts chargés dans deux supercellules séparées sont en bon accord avec les résultats calculés dans une

supercellule unique. Ce résultat montre que les interactions sont faibles entre les défauts dans une supercellule et que la taille de la supercellule est suffisante pour ces défauts. Enfin, on peut aussi remarquer que les énergies de défaut obtenues en LDA+ U sont plus hautes que celles obtenues en GGA+ U comme cela était attendu en raison de la surestimation des énergies de liaisons en LDA [26, 27].

3.4.3.2 Comparaison avec les résultats d'expériences disponibles dans la littérature

Nous avons également comparé nos résultats aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette comparaison est compliquée étant donné l'impossibilité d'obtenir ces valeurs de façon directe expérimentalement et la difficulté du contrôle de la stœchiométrie, ce qui cause des dispersions dans les mesures expérimentales [106]. De plus, nos calculs ne prennent pas en compte les effets de température.

Le Tableau 3.6 montre les énergies de formation de défauts stœchiométriques séparés obtenues expérimentalement [104–106, 108, 109], ainsi que les résultats les plus récents de LDA+ U (Andersson *et al.* [103]) et de GGA+ U (nos résultats). Pour chaque défaut, les deux valeurs de DFT+ U indiquées représentent la valeur obtenue en prenant les défauts chargés isolés et la valeur obtenue avec les défauts dans une supercellule unique.

Expériences (en eV)	FP _O	FP _U	Sch.
Clausen [104] (1984)	4,6 ± 0,5	-	-
Murch and Catlow [105] (1987)	4,1	-	-
Matzke [106] (1987)	3,5 ± 0,5	9,5	6,5 ± 0,5
Staicu [108] (2010)	3,8 ± 0,5	5,1	-
Konings [109] (2013)	3,3	-	-
Calculs (en eV)	FP _O	FP _U	Sch.
Cette étude (GGA+ U)	2,4 - 2,6	9,1 - 10,5	4,2 - 5,2
Andersson <i>et al.</i> [103] (LDA+ U)	3,4 - 3,3	-	6,4 - 6,0

Tableau 3.6 – Énergies de formation (en eV) des paires de Frenkel d'oxygène et d'uranium (FP_O et FP_U) et du défaut de Schottky (Sch.) séparés obtenues expérimentalement et comparées aux résultats de calculs de structure électronique.

D'après le Tableau 3.6, on voit que les énergies de formation des paires de Frenkel d'oxygène diminuent des études les plus anciennes aux études les plus récentes. L'énergie obtenue dans l'étude de Konings *et al.* [109] (3,3 eV) est proche des résultats de DFT+ U . L'énergie de formation de la paire de Frenkel d'uranium a été moins étudiée, avec deux valeurs très diffé-

rentes disponibles dans la littérature [106, 108]. Nos résultats pour la paire de Frenkel d'uranium sont en meilleur accord avec les résultats de Matzke [106]. La faible valeur pour l'énergie de formation de la paire de Frenkel trouvée par Staicu *et al.* [108] pourrait être due à une mauvaise identification du type de défaut dans les expériences. Pour le défaut de Schottky, une seule valeur de l'énergie de formation est disponible dans la littérature [106] et est plus grande que le résultat de GGA+ U obtenu lors de cette thèse.

On peut noter que les résultats de LDA+ U obtenus par Andersson *et al.* [103] pour la paire de Frenkel d'oxygène et le défaut de Schottky sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que le résultat de GGA+ U . Il est cependant difficile de conclure sur la qualité relative des deux méthodes étant donné la difficulté de comparer les résultats de calcul avec les valeurs expérimentales.

3.5 Énergies d'agrégation de défauts

Nous avons utilisé les énergies de formation calculées dans le paragraphe précédent pour déterminer les énergies d'agrégation (E_C pour "clustering energies") des défauts dans le dioxyde d'uranium. Cela nous permet de savoir si les défauts ont tendance à se regrouper. Pour les différents amas, nous avons étudié différents mécanismes d'agrégation. Nous avons étudié la formation des amas suivants :

- Défaut de Schottky 2
 - à partir d'une bilacune $V_U V_O$ et d'une lacune V_O isolées : $V_U V_O + V_O \rightarrow V_U 2V_O$
 - à partir d'une lacune V_U et deux lacunes V_O isolées : $V_U + V_O + V_O \rightarrow V_U 2V_O$
- Tri-lacune $2V_U V_O$
 - à partir d'une bilacune $2V_U$ et d'une lacune V_O isolées : $2V_U + V_O \rightarrow 2V_U V_O$
 - à partir d'une bilacune $V_U V_O$ et d'une lacune V_U isolées : $V_U V_O + V_U \rightarrow 2V_U V_O$
- Tétra-lacune $2V_U 2V_O$
 - à partir d'une tri-lacune $V_U 2V_O$ et d'une lacune V_U isolées : $V_U 2V_O + V_U \rightarrow 2V_U 2V_O$
 - à partir de deux bilacunes $V_U V_O$ isolées : $V_U V_O + V_U V_O \rightarrow 2V_U 2V_O$
 - à partir d'une tri-lacune $2V_U V_O$ et d'une lacune V_O isolées : $2V_U V_O + V_O \rightarrow 2V_U 2V_O$
- Bi-lacunes $2V_U$ et $V_U V_O$
 - à partir de deux lacunes V_U isolées : $V_U + V_U \rightarrow 2V_U$
 - à partir d'une lacune V_U et d'une lacune V_O isolées : $V_U + V_O \rightarrow V_U V_O$

– Bi-Schottky

à partir de deux tri-lacunes $V_U 2V_O$ isolées : $V_U 2V_O + V_U 2V_O \rightarrow 2V_U 4V_O$

– Bi-interstitiel d'oxygène

à partir de deux interstitiel I_O isolés : $I_O + I_O \rightarrow I_2^X$

L'énergie d'agrégation est négative si de l'énergie est gagnée lors de l'agrégation, ce qui veut dire que la formation de l'amas est favorable. Si en revanche l'énergie de formation de l'amas est positive, l'agrégation est thermodynamiquement défavorable. Les énergies d'agrégation sont aussi dépendantes de la position du niveau de Fermi dans le matériau.

Les énergies d'agrégation de ces réactions en fonction du niveau de Fermi sont présentées sur les Figures 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12.

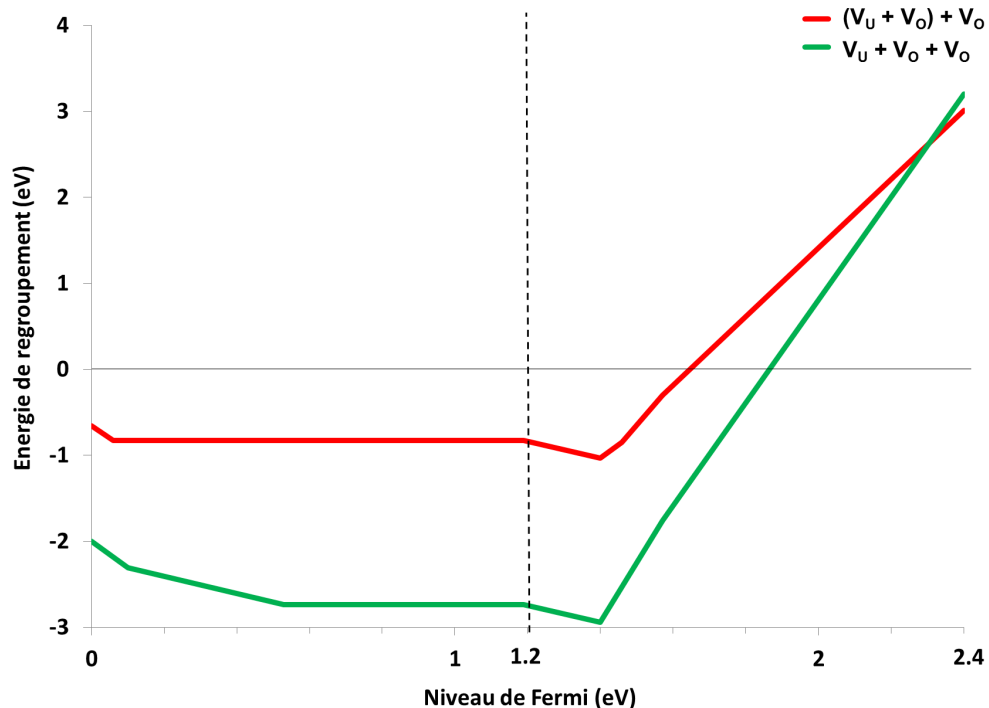


FIGURE 3.9 – Énergies d'agrégation du défaut de Schottky 2.

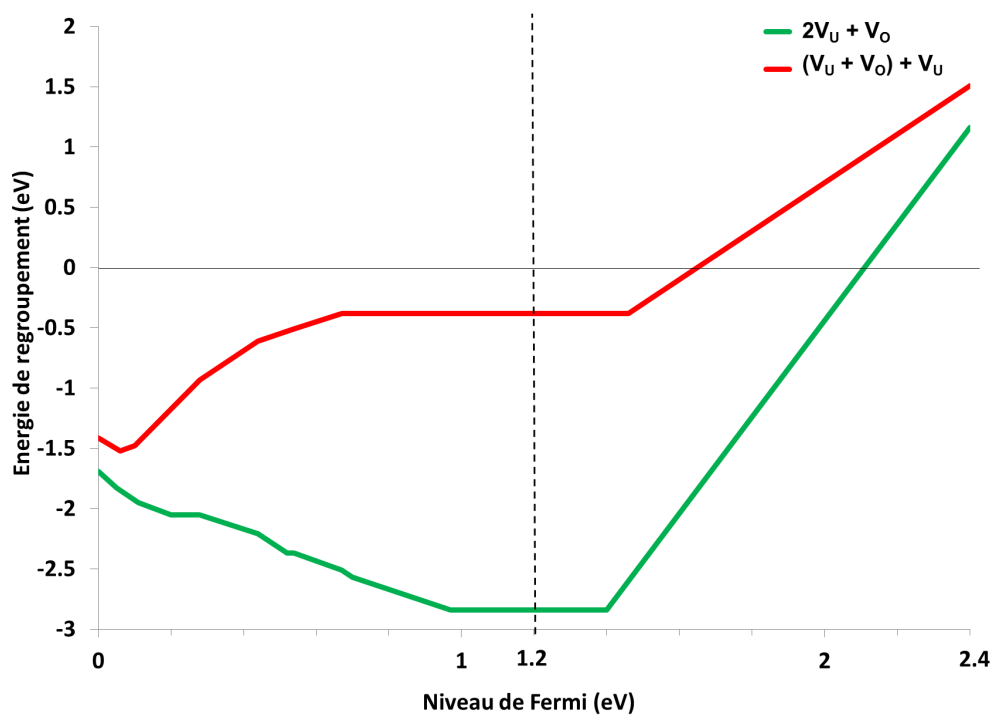


FIGURE 3.10 – Énergies d'agrégation de la trilacune $2V_U V_O$.

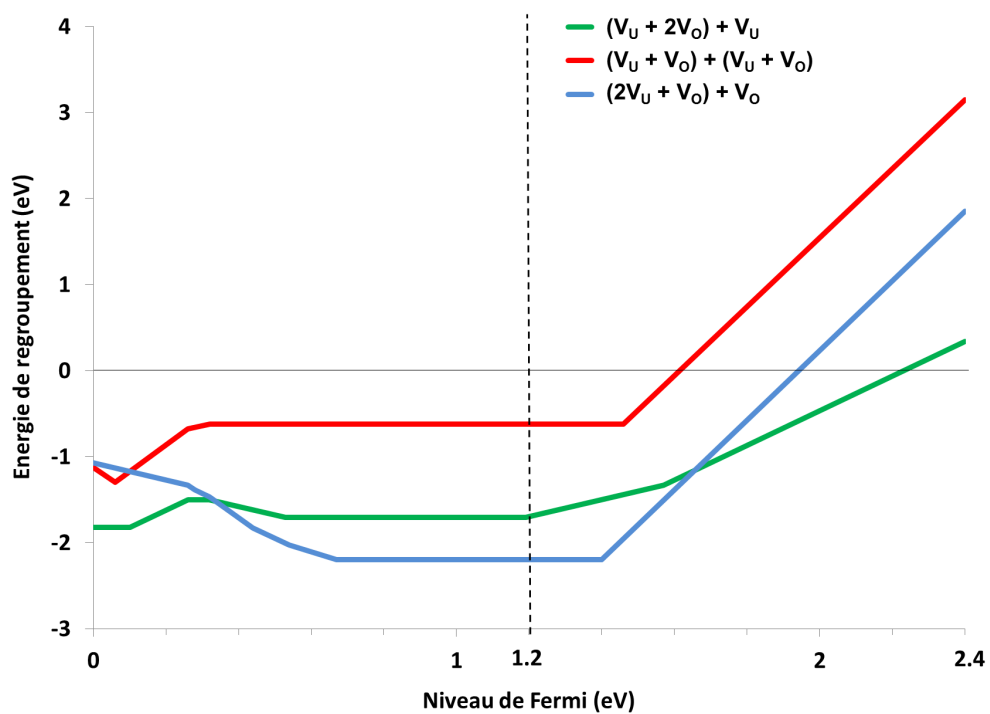


FIGURE 3.11 – Énergies d'agrégation de la tétra-lacune $2V_U 2V_O$.

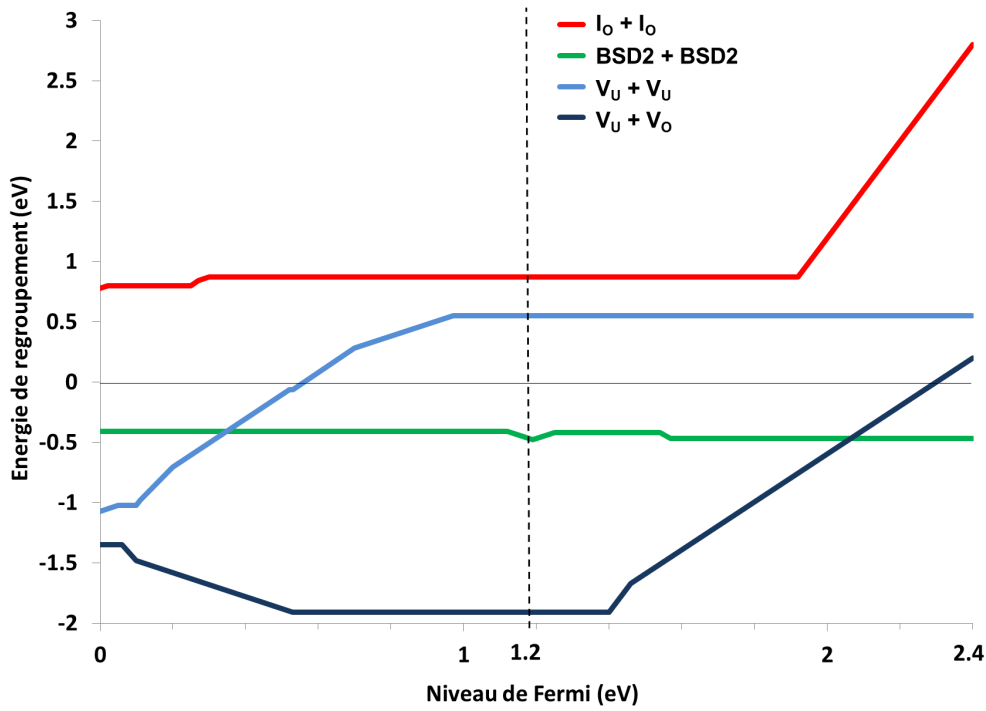


FIGURE 3.12 – Énergies d'agrégation du bi-interstitiel d'oxygène, du bi-Schottky, de la bilacune $2V_U$ et de la bilacune $V_U V_O$.

On observe des comportements non monotones lorsque le niveau de Fermi varie de la bande de valence à la bande de conduction. Une rupture de pente apparaît à chaque fois qu'il y a un changement de l'état de charge d'un des défauts entrant dans le calcul de l'énergie d'agrégation.

On voit sur la Figure 3.9 que l'agrégation du BSD2 est énergétiquement favorable jusqu'à un niveau de Fermi de 1,6 eV ou 1,9 eV dépendant du mécanisme d'agrégation. Des énergies d'agrégation négatives ont aussi été trouvées pour la bi-lacune $V_U V_O$, la tri-lacune $2V_U V_O$, la tétra-lacune $2V_U 2V_O$ et le Bi-Schottky. L'énergie d'agrégation augmente proche de la bande de conduction, ce qui est dû aux faibles énergies de formation des mono-lacunes d'oxygène et d'uranium pour des niveaux de Fermi proches de la bande de conduction. En ce qui concerne la bi-lacune $2V_U$, sa formation à partir de deux lacunes V_U est favorable proche de la bande de valence (environ -1 eV) et positive du milieu du gap jusqu'à la bande de conduction (environ 0,5 eV). Ce type de défaut aura tendance à se former dans UO_2 sur-stœchiométrique (niveau de Fermi décalé vers la bande de valence) mais beaucoup moins dans UO_2 sous-stœchiométrique (niveau de Fermi décalé vers la bande de conduction). Nous avons trouvé une énergie d'agrégation positive pour le bi-interstitiel I_2^X ce qui veut dire que la formation de cet amas n'est pas favorable et il ne devrait pas être en grande quantité dans le combustible, ce qui est en accord avec les études précédentes [95, 244].

3.6 Comparaison des résultats obtenus avec les spectres d'absorption X (XAS) : mise en évidence de l'oxydation de l' UO_2

Les résultats de calcul de structure électronique obtenus dans ce chapitre ont été utilisés pour interpréter les résultats obtenus expérimentalement au Laboratoire des lois de comportements des combustibles. Dans cette partie, nous avons comparé les résultats des densités d'états obtenues sur l'interstitiel et le bi-interstitiel d'oxygène avec les spectres XAS-XANES afin de mettre en évidence l'oxydation de certains échantillons. Les spectres ont été analysés dans le but de comprendre les mécanismes élémentaires lors de l'oxydation contrôlée du combustible nucléaire UO_2 .

Cette étude a été réalisée par E. Pizzi [245] qui a obtenu les spectres XANES sur de l' UO_2 stœchiométrique et oxydé. Nous présentons dans la Figure 3.13 le spectre expérimental XAS collecté pour l' UO_2 stœchiométrique au seuil K de l'oxygène et la densité d'états des orbitales $2p$ de l'oxygène calculée en DFT+ U .

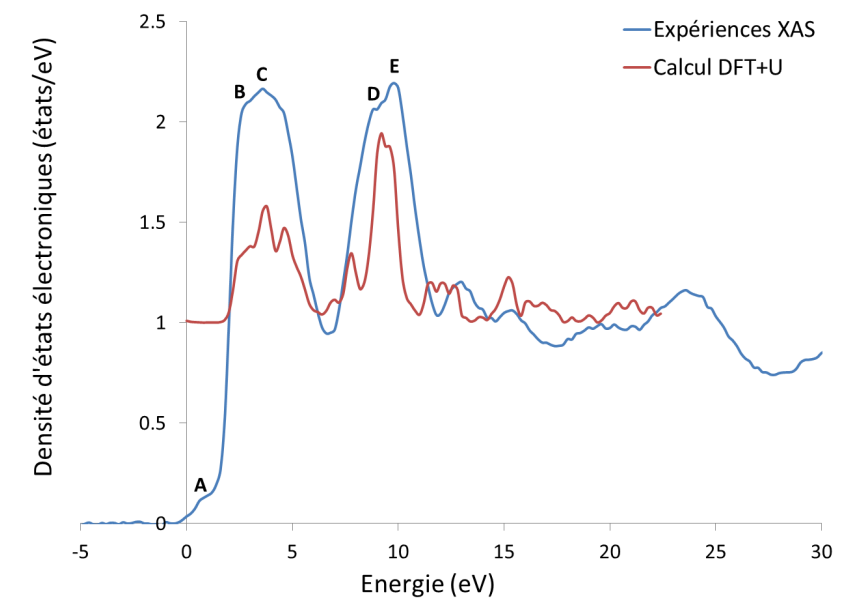


FIGURE 3.13 – Comparaison des spectres d'absorption des rayons X [245] avec la densité d'états O- $2p$ de l' UO_2 obtenue par calculs DFT+ U . Les différents pics sont indiqués par les lettres A, B, C, D et E.

Nous constatons que le spectre expérimental est comparable à la densité d'états électroniques obtenue par calcul de structure électronique pour les 10 premiers eV du spectre au-dessus du niveau de Fermi, sondant les états électroniques $2p$ vides de l'oxygène. Pour des énergies plus élevées, le spectre XANES n'est pas seulement le résultat des transitions vers les états vides mais aussi le résultat d'un phénomène de diffusion multiple du photoélectron.

De plus, les calculs de structure électronique basé sur la DFT n'ont pas vocation à décrire de façon exacte les états vides pour les hautes énergies. Il est donc préférable de comparer les résultats seulement jusqu'à une énergie de 10 eV. D'après ces spectres, on remarque que le pic A obtenu expérimentalement localisé à environ 1 eV n'est pas présent dans la DOS obtenue par calcul de structure électronique. Ceci montre que le spectre obtenu expérimentalement diffère de celui de l' UO_2 stœchiométrique. En effet, il a été montré expérimentalement qu'un échantillon exposé à l'air induit une légère oxydation de celui-ci en surface qui peut induire un petit pic en début de spectre comme montré dans la Figure 3.14 (pic a).

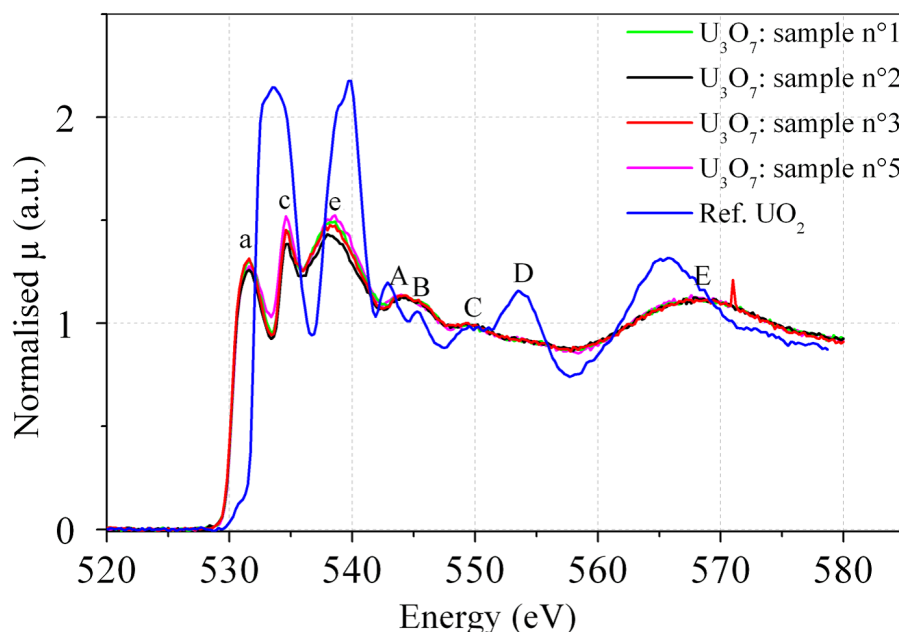


FIGURE 3.14 – Spectres XAS au seuil K de l'oxygène de plusieurs échantillons où les diffractogrammes XRD montrent la présence d'une couche U_3O_7 . Ces résultats sont comparés au spectre de référence de l' UO_2 [245].

D'après la Figure 3.14, on remarque que les spectres des échantillons 1, 2, 3 et 5 ayant une couche oxydée en U_3O_7 diffèrent du spectre de l' UO_2 de référence. En effet, un pic "a" apparaît systématiquement pour des échantillons oxydés (pic à 530 eV) ce qui est caractéristique d'un $\text{O}/\text{U} > 2,00$. De plus, on observe une diminution de la position du niveau de Fermi car le spectre commence 1 eV plus bas en énergie que le spectre de l' UO_2 de référence. Pour vérifier ces résultats, nous avons analysé les DOS de l' UO_2 parfait, de l' UO_2 avec un oxygène en site interstitiel et de l' UO_2 avec un di-interstitiel d'oxygène. Les densités d'états sont présentées sur la Figure 3.15. Pour chaque calcul, les densités d'états représentent les orbitales $2p$ de l'oxygène de l' UO_2 pour les niveaux d'énergie vides (bande de conduction).

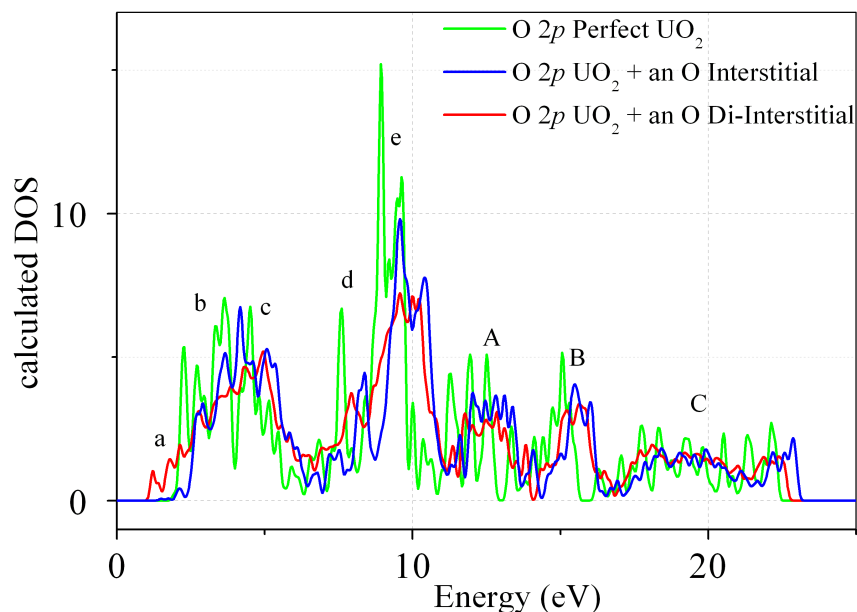


FIGURE 3.15 – Comparaison entre les DOS des orbitales $2p$ de l'oxygène dans l' UO_2 au-dessus du niveau de Fermi pour la structure parfaite (vert), la structure avec un interstitiel d'oxygène (rouge) et la structure avec un bi-interstitiel d'oxygène (bleu) [245].

En présence d'oxygène, les DOS partielles des orbitales $2p$ de l'oxygène montre l'apparition d'un pré-pic à 2 eV dans la bande de conduction. Ce pré-pic peut être associé au pic "a" observé expérimentalement. Ceci veut dire que les densités d'états électronique obtenues par calcul de structure électronique sont cohérentes avec les résultats d'expériences et que le pic A observé dans la Figure 3.13 est caractéristique de l'oxydation du combustible.

En conclusion, les calculs ont permis d'identifier certains pics présents dans les spectres expérimentaux et de déterminer l'oxydation de certains échantillons. La combinaison calcul/expériences est donc importante pour la compréhension des résultats.

3.7 Auto-diffusion des défauts ponctuels dans l' UO_2

3.7.1 Introduction

Il est également important de s'intéresser à la migration de l'oxygène et de l'uranium car l'auto-diffusion joue un rôle important sur les propriétés du combustible. Différentes études précédentes sur la diffusion de l'oxygène ont été réalisées expérimentalement et par calcul de structure électronique [39, 60, 96, 103, 105, 106, 110–118, 120, 246]. Il n'y a cependant pas eu d'études concernant la diffusion des défauts prenant en compte les états de charge dans le combustible par calcul de structure électronique, alors que nous venons de confirmer

que les défauts sont chargés dans le dioxyde d'uranium. L'objectif de cette partie est donc de montrer l'apport de la prise en compte de la charge lors de l'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium. Les énergies d'activation pour la diffusion de l'oxygène et de l'uranium ont été calculées et comparées aux valeurs expérimentales [106, 111, 114, 119] et calculées pour les défauts neutres [60, 110]. Nous avons seulement calculé les énergies de migration des défauts chargés avec la charge formelle des défauts, c'est-à-dire que nous avons compensé la charge pour obtenir seulement des ions U^{4+} dans la supercellule.

Les calculs ont également été refaits pour les défauts neutres pour permettre une meilleure comparaison. Dans le cas des défauts neutres, les ions U^{3+} ou U^{5+} restent au même endroit tout au long de la migration car nous ne pouvons imposer qu'une seule matrice d'occupation électronique pour les cinq images NEB.

3.7.2 Auto-diffusion de l'oxygène

Expérimentalement, les énergies d'activation à la diffusion sont mesurables mais il est très difficile d'obtenir les mécanismes de migration des éléments dans le matériau. Le calcul de structure électronique est un outil efficace pour déterminer les mécanismes de diffusion. Dans cette thèse, nous avons étudié quatre mécanismes de migration pour la diffusion de l'oxygène :

- Le mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$ où il y a un échange lacune / oxygène du réseau dans la direction cristallographique $\langle 100 \rangle$.
- Le mécanisme lacunaire $\langle 110 \rangle$ où il y a un échange lacune / oxygène du réseau dans la direction cristallographique $\langle 110 \rangle$.
- Le mécanisme interstitiel direct où un atome positionné en site interstitiel se déplace vers le site interstitiel le plus proche.
- Le mécanisme interstitiel indirect où un atome positionné en site interstitiel prend la place d'un atome du réseau en poussant cet atome du réseau vers un autre site interstitiel.

Ces mécanismes ont été étudiés pour les défauts neutres et chargés. Pour le mécanisme interstitiel, nous avons fait migrer O^{2-} et O^0 et pour le mécanisme lacunaire, nous avons fait migrer V_O^{2+} et V_O^0 . Nous comparons nos résultats avec les résultats obtenus dans les études précédentes de modélisation [60, 110, 246] et les résultats expérimentaux [106, 111, 114, 119]. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.7.

Énergie de migration (en eV)	DFT [110]	DFT+ <i>U</i> [246]	DFT+ <i>U</i> [60]	Cette étude
Interstitiel direct (neutre)	3,60	2,14	3,22	1,59
Interstitiel indirect (neutre)	1,10	-1,13	0,93	1,14
Interstitiel indirect (chargé)	-	-	-	0,48
Lacunaire $\langle 100 \rangle$ (neutre)	1,20	1,01	0,67	0,38
Lacunaire $\langle 100 \rangle$ (chargé)	-	-	-	0,40
Lacunaire $\langle 110 \rangle$ (neutre)	-	2,45	2,47	1,76
Lacunaire $\langle 110 \rangle$ (chargé)	-	-	-	2,13

Tableau 3.7 – Énergies de migration de l'oxygène suivant différents mécanismes (en eV) telles que calculées dans cette étude et dans la littérature.

Tout d'abord, l'énergie du mécanisme interstitiel direct chargé n'a pas pu être obtenu pour des raisons de temps de calcul. On observe que l'énergie de migration du mécanisme interstitiel indirect est plus faible que celle du mécanisme interstitiel direct, comme cela a déjà été obtenu dans les études sur la migration de l'interstitiel non chargé dans la littérature [60, 110]. De même, l'énergie de migration du mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$ est plus faible que celle du mécanisme $\langle 110 \rangle$. Ces résultats montrent que les mécanismes interstitiel indirect et lacunaire $\langle 100 \rangle$ sont les mécanismes dominants respectivement pour la migration interstitielle et lacunaire de l'oxygène. De plus, on remarque que dans le cas du mécanisme de migration par interstitiel, l'énergie de migration obtenue lorsque le défaut est chargé est plus faible que le résultat lorsque le défaut est neutre. Au contraire, pour la migration par lacunes, le résultat avec une lacune neutre est plus faible qu'avec une lacune chargée. Ceci doit être dû aux ions U^{3+} et U^{5+} formés lors des calculs avec des défauts neutres. En effet, il est possible que les ions U^{3+} formés lors du calcul de la migration de la lacune d'oxygène neutre permettent de faire migrer plus facilement la lacune alors que les ions U^{5+} formés lors de la migration par interstitiel neutre empêcherait la migration de l'atome d'oxygène.

L'énergie de migration du mécanisme interstitiel chargé et du mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$ chargé sont très proches. Afin d'obtenir le mécanisme le plus probable en fonction de la stœchiométrie, nous avons calculé les énergies d'activation à la diffusion de l'oxygène. L'énergie d'activation est égale à la somme de l'énergie de migration et de l'énergie de formation du défaut comme cela a été montré dans les études précédentes [60, 110]. Les énergies de formation des lacunes et interstitiels d'oxygène neutres et chargés en fonction de la stœchiométrie (voir partie 3.4.2) sont présentées dans le Tableau 3.8. Les énergies d'activation effectives ont été calculées à partir des énergies de formation et de migration des Tableaux 3.7 et 3.8 et sont présentées dans le Tableau 3.9.

Énergies de formation (eV)	(UO _{2-x})	(UO ₂)	(UO _{2+x})
I _O ⁰	4,93	3,62	2,31
I _O ²⁻	2,66	1,35	-0,04
V _O ⁰	0,55	1,86	3,18
V _O ²⁺	0	1,28	2,60

Tableau 3.8 – Énergies de formation de l’interstitiel et de la lacune d’oxygène neutre et chargée obtenues dans cette étude en fonction de la stœchiométrie (valeurs pour l’énergie de Fermi au milieu du gap).

Énergies d’activation (eV)	(UO _{2-x})	(UO ₂)	(UO _{2+x})
Interstitiel direct (neutre)	6,49	5,21	3,90
Interstitiel indirect (neutre)	6,07	4,76	3,45
Interstitiel indirect (chargé)	3,14	1,83	0,44
Lacunaire <100> (neutre)	0,93	2,24	3,56
Lacunaire <100> (chargé)	0,40	1,68	3,00
Lacunaire <110> (neutre)	2,31	3,62	4,94
Lacunaire <110> (chargé)	2,13	3,41	4,73

Tableau 3.9 – Énergies d’activation à la diffusion de l’oxygène obtenues dans cette étude suivant différents mécanismes en fonction de la stœchiométrie (valeurs pour l’énergie de Fermi au milieu du gap).

Comme les énergies de formation des lacunes et des interstitiels d’oxygène chargés sont similaires pour UO₂ stœchiométrique et que l’énergie de migration du mécanisme interstitiel indirect chargé et du mécanisme lacunaire <100> sont similaires, nous obtenons aussi des énergies d’activation très proches (respectivement 1,83 eV et 1,68 eV), ce qui veut dire que la diffusion peut se faire par mécanisme lacunaire ou soit par mécanisme interstitiel pour UO₂ stœchiométrique. Pour UO₂ sous-stœchiométrique, l’énergie d’activation à la diffusion de l’oxygène par lacunes est plus faible que par mécanisme interstitiel, ce qui est dû au grand nombre de lacunes d’oxygène en condition sous-stœchiométrie. A l’inverse, en sur-stœchiométrie, le mécanisme interstitiel est privilégié ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux [106, 111, 114].

Modélisation (en eV)		Dorado 2011 [111]	Dorado 2012 [96]	
Interstitial		0,88	0,63	
Expériences (en eV)	Belle 1969 [114]	Kim 1981 [119]	Matzke 1987 [106]	Dorado 2011 [111]
Lacunaire	-	$0,51 \pm 0,13$	0,5 - 0,6	-
Interstitial	1,0 - 1,3	-	0,8 - 1,0	$0,75 \pm 0,08$

Tableau 3.10 – Énergies d'activation effectives à la diffusion de l'oxygène obtenues par calcul de structure électronique et expérimentalement dans la littérature.

Nous avons comparé nos résultats avec les résultats de la littérature du Tableau 3.10. Nous avons comparé seulement les mécanismes les plus favorables, c'est-à-dire l'énergie d'activation effective de l'interstitiel indirect chargé (3,14 eV pour UO_{2-x} , 1,83 eV pour UO_2 et 0,44 eV pour UO_{2+x}) et l'énergie d'activation effective de la diffusion de la lacune d'oxygène chargée dans la direction $\langle 110 \rangle$ (0,40 eV pour UO_{2-x} , 1,68 eV pour UO_2 et 3,00 eV pour UO_{2+x}).

Si nous comparons nos résultats avec ceux de modélisation de Dorado *et al.* [96, 111] pour le mécanisme interstitiel (sur-stœchiométrique) nous remarquons que notre énergie d'activation est un peu plus faible. En effet, pour UO_{2+x} nous trouvons une énergie d'activation par mécanisme interstitiel de 0,44 eV (0,63 eV et 0,88 eV dans les études de Dorado *et al.* [96, 111]). Ceci est principalement dû à l'énergie de formation utilisée pour l'interstitiel d'oxygène car nous n'avons pas utilisé les mêmes références.

Si l'on compare nos résultats avec les résultats d'expériences, notre valeur de 0,40 eV obtenue pour la diffusion de la lacune d'oxygène dans UO_{2-x} est proche des résultats de Kim *et al.* [119] et Matzke [106] qui ont obtenu respectivement des valeurs de 0,51 eV et 0,5 - 0,6 eV. Pour la diffusion de l'interstitiel d'oxygène dans UO_{2+x} , notre valeur de 0,44 eV est plus faible que celle trouvée expérimentalement.

3.7.3 Auto-diffusion de l'uranium

La diffusion de l'uranium est importante pour comprendre les mécanismes de diffusion des produits de fission. En effet, la diffusion assistée par lacunes d'uranium est un mécanisme très probable de la diffusion des produits de fission dans le combustible. Nous avons seulement étudié le mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$ pour la migration de l'uranium car les précédentes études montrent que c'est le mécanisme le plus favorable [103, 110]. Nous avons fait migrer V_U^0 et V_U^{-4} . Les résultats obtenus pour ces mécanismes sont présentés dans le Tableau 3.11.

Énergie de migration (en eV)	Dorado <i>et al.</i> (GGA+ <i>U</i>) [110]	Andersson <i>et al.</i> (LDA+ <i>U</i>) [103]	Cette étude
Lacunaire $\langle 100 \rangle$ (neutre - V_U^0)	4,40	4,81	3,97
Lacunaire $\langle 100 \rangle$ (chargé - V_U^{4-})	-	-	3,49
Interstitial indirect (neutre)	5,80	-	-

Tableau 3.11 – Énergies de migration de l'uranium par mécanismes lacunaire $\langle 100 \rangle$ et interstitiels pour différents états de charge de la lacune.

D'après ce tableau, on remarque que la migration de l'uranium se fait plus facilement lorsque la lacune chargée V_U^{4-} est considérée dans le calcul avec une différence d'environ 0,5 eV.

L'énergie d'activation pour la diffusion de la lacune d'uranium suivant la direction $\langle 100 \rangle$ a été calculée de la même façon que pour l'oxygène. Les énergies de formation de la lacune d'uranium en fonction de la stœchiométrie définies et calculées dans la partie 3.4.1 sont présentées dans le Tableau 3.12 et les énergies d'activation que nous avons obtenues sont données en fonction de la stœchiométrie dans le Tableau 3.13.

Énergies de formation (en eV)	(UO_{2-x})	(UO_2)	(UO_{2+x})
V_U^0	9,39	6,82	4,21
V_U^{4-}	5,17	2,61	0,00

Tableau 3.12 – Énergies de formation de la lacune d'uranium neutre V_U^0 et chargée V_U^{4-} obtenues dans cette étude en fonction de la stœchiométrie (valeurs pour l'énergie de Fermi au milieu du gap).

Énergies d'activation (en eV)	(UO_{2-x})	(UO_2)	(UO_{2+x})
V_U^0	13,36	10,79	8,18
V_U^{4-}	8,66	6,10	3,49

Tableau 3.13 – Énergies d'activation à la diffusion de la lacune d'uranium neutre V_U^0 et chargée V_U^{4-} obtenues dans cette étude en fonction de la stœchiométrie (valeur pour l'énergie de Fermi au milieu du gap).

On observe dans ces tableaux que les énergies d'activation à la migration de l'uranium dans l' UO_2 sont assez élevée. L'énergie d'activation à la diffusion de l'uranium en condition sur-stœchiométrique est la plus faible due à une quantité plus importante de lacunes d'uranium

dans le matériau comme montré dans la partie 3.4.2.

Nous avons comparé nos résultats avec les résultats de la littérature qui sont présentés dans le Tableau 3.14.

Modélisation (en eV)	UO ₂ stœchiométrique	UO _{2+x}
Andersson 2011 [103]	7,2	4,2
Dorado 2012 [96]	3,1 - 3,9	-
Cette étude	6,10	3,49
Expériences (en eV)	UO ₂ stœchiométrique	UO _{2+x}
Belle 1969 [114]	2,3 - 4,5	3,0 - 4,6
Matzke 1987 [106]	5,6	2,6

Tableau 3.14 – Énergies d'activation à la diffusion de l'uranium obtenues par calcul de structure électronique et expérimentalement dans la littérature.

Si l'on compare nos résultats avec les résultats de modélisation d'Andersson *et al.* [103], on remarque que nos résultats sont environ 1 eV plus faibles pour les différentes stœchiométries. Cette différence peut être expliquée par les différentes fonctionnelles utilisées lors des études (LDA ou GGA). Notre résultat pour UO₂ stœchiométrique est plus élevé que celui obtenu par Dorado *et al.* [96] ce qui peut être expliqué par la différence de formalisme pour calculer les énergies de formation des lacunes d'uranium. L'énergie d'activation pour la diffusion de l'uranium que nous avons trouvée pour UO_{2+x} (3,49 eV) est proche des valeurs expérimentales de Belle *et al.* [114] qui sont comprises entre 3,0 et 4,6 eV. Pour UO₂ stœchiométrique, la valeur que nous avons déterminé est plus élevé que les résultats expérimentaux mais est tout de même assez proche du résultat de Matzke [106].

3.8 Conclusions générale sur les résultats obtenus pour la modélisation des défauts ponctuels dans l'UO₂

Ce chapitre de thèse a permis d'obtenir de nombreux résultats permettant d'améliorer la compréhension des effets des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO₂. Tout d'abord, nous avons étudié les défauts neutres et chargés à l'aide d'un formalisme justifié permettant d'obtenir les énergies de formation de défauts à différentes stœchiométries. Nous avons déterminé les potentiels chimiques de l'oxygène et de l'uranium accessibles dans le dioxyde d'uranium à partir des diagrammes de phase expérimentaux et avec une contrainte sur les énergies de formation des lacunes d'oxygène et d'uranium. Plusieurs résultats intéressants

ont été obtenus. Tout d'abord, les charges les plus stables des défauts montrent un caractère très ionique de l' UO_2 pour l'énergie de Fermi au milieu du gap. Pour l' UO_2 stœchiométrique, les énergies de formation de l'interstitiel et de la lacune d'oxygène sont égales pour l'énergie de Fermi au milieu du gap ($E_F(I_O) = E_F(V_O)$), ce qui est cohérent avec un matériau stœchiométrique et justifie notre formalisme. Pour UO_{2+x} , des énergies faibles ont été trouvées pour la lacune d'uranium V_U^{4-} et l'interstitiel d'oxygène I_O^{2-} , ce qui veut dire que ces défauts devraient être présents en régime sur-stœchiométrique. Dans le cas sous-stœchiométrique, la lacune d'oxygène est toujours la plus stable. L'agrégation de lacunes dans le combustible a aussi été trouvée favorable, ce qui veut dire que les lacunes peuvent s'agréger et former des pièges pour les produits de fission. Seul l'agrégation du di-interstitiel I_2^X n'est pas favorable.

Ensuite, nous avons affiné les calculs d'énergies de migration et d'activation à la diffusion de l'oxygène en fonction de la stœchiométrie. Nous avons montré que la prise en compte des défauts chargés pour la migration de l'oxygène et de l'uranium permettait d'obtenir des énergies d'activation plus faibles que pour les lacunes neutres. Le mécanisme lacunaire dans la direction $\langle 100 \rangle$ est le mécanisme le plus favorable permettant de faire migrer l'oxygène en condition sous-stœchiométrique. En sur-stœchiométrie, c'est le mécanisme interstitiel indirect qui permet la migration de l'oxygène dans l' UO_2 . Pour l' UO_2 stœchiométrique, les énergies d'activation de ces deux mécanismes sont similaires, l'oxygène pourrait donc migrer par mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$ ou par mécanisme interstitiel indirect dans ce cas là. Pour l'auto-diffusion de l'uranium, l'énergie d'activation la plus basse est trouvée pour UO_{2+x} car les lacunes d'uranium se forment plus facilement dans ce régime. Au contraire, dans UO_{2-x} l'énergie de formation de lacunes d'uranium est très élevée, il existe donc très peu de lacunes et l'énergie d'activation pour la migration de la lacune d'uranium est très élevée.

Les résultats obtenus dans ce chapitre sont nécessaires pour l'étude de l'incorporation et la diffusion du krypton dans l' UO_2 du chapitre suivant.

Chapitre 4

Modélisation des dégâts d'irradiation dans l' UO_2 par la méthode DFT+ U : gaz de fission

4.1 Introduction

Comme on l'a vu dans le Chapitre 1, le comportement du xénon a été beaucoup étudié expérimentalement [106, 123, 142–144] et par modélisation [24, 103, 125, 127, 128, 154]. Beaucoup moins d'études ont été réalisées sur le krypton, qui est légèrement moins abondant dans le combustible et souvent considéré comme ayant le même comportement que le xénon. Seulement quelques résultats expérimentaux existent sur le comportement du krypton dans l' UO_2 . De plus la modélisation se focalise sur l'incorporation du krypton dans l' UO_2 .

Nous avons donc décidé d'étudier plus particulièrement le krypton. Ce chapitre de thèse traite tout d'abord de l'incorporation du krypton dans l' UO_2 et de la détermination des sites d'incorporation les plus favorables. Une attention particulière est portée sur l'état de charge du site d'incorporation du Kr. Nous présentons ensuite l'étude de la diffusion de ce gaz et plus particulièrement le calcul des énergies d'activation à la diffusion du krypton dans l' UO_2 pour différents états de charge et à différentes stœchiométries à l'aide de modèles de diffusion.

4.2 Incorporation et solubilité du krypton dans l' UO_2

4.2.1 Incorporation du krypton dans l' UO_2

Nous avons calculé les énergies d'incorporation et de solution du krypton dans les défauts qui ont été étudiés dans le Chapitre 3. Les énergies d'incorporation et de solution sont calculées d'après les Équations 2.50 et 2.51 du Chapitre 2. Les énergies d'incorporation correspondent à l'incorporation du Kr dans un défaut déjà formé alors que les énergies de solution prend aussi en compte l'énergie pour former le défaut. Une étude sur l'incorporation de l'iode dans UO_2 avec la prise en compte des différents états de charge a déjà été publiée [247] mais notre étude est la première étude par calcul de structure électronique sur l'incorporation de gaz rares avec la prise en compte de différents états de charge des défauts dans UO_2 . Les énergies d'incorporation calculées pour le krypton dans les différents défauts sont présentées dans la Figure 4.1. L'énergie d'incorporation peut être comparée à l'énergie nécessaire pour incorporer un élément dans un matériau contenant déjà des défauts, comme le combustible irradié et l'énergie de solution peut être comparée à l'énergie nécessaire pour incorporer un élément dans un matériau ne contenant pas de défauts comme le combustible vierge. Les lignes pointillées noires dans les figures représentent le milieu du gap. Les énergies d'incorporation dépendent du niveau de Fermi et des changements de pente apparaissent dès lors qu'il y a un changement de l'état de charge le plus stable dans les énergies de formation et de solution entrant dans le calcul des énergies d'incorporation.

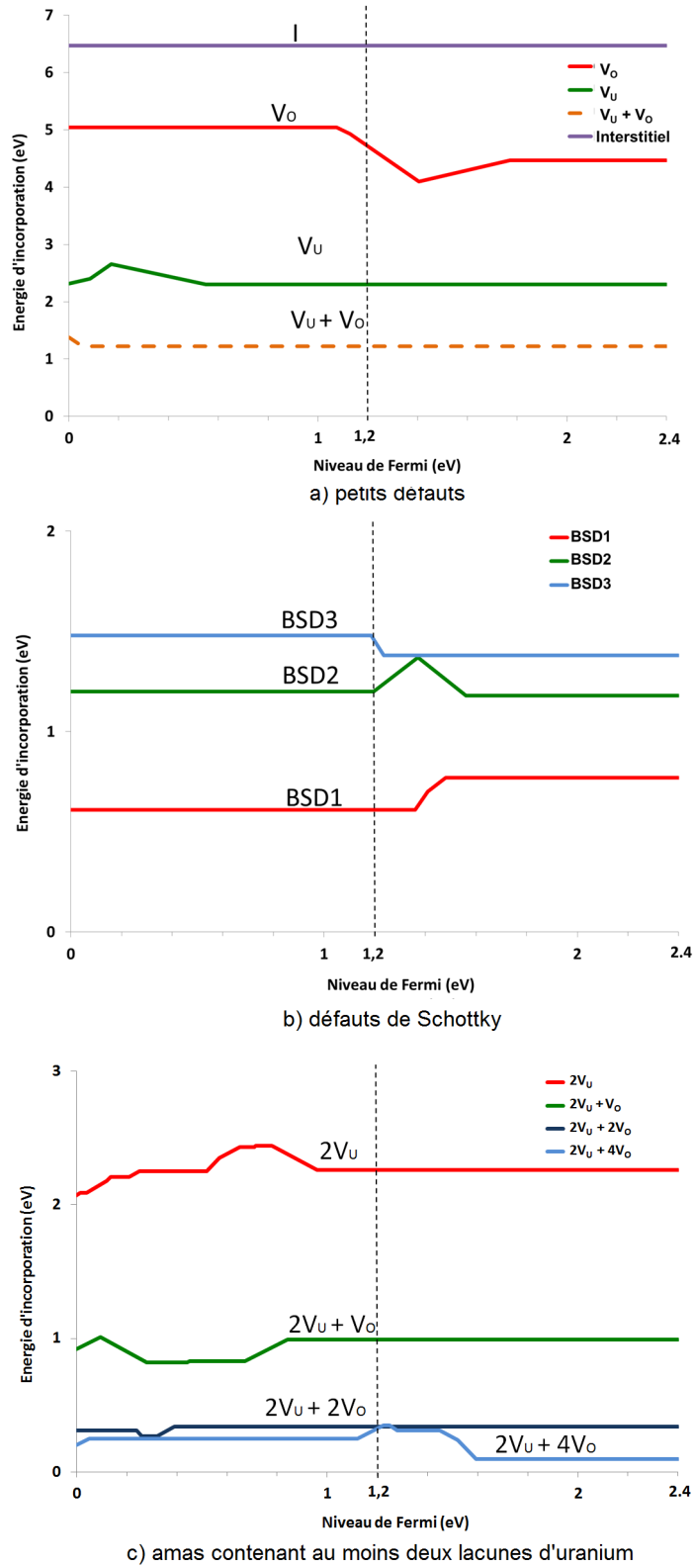


FIGURE 4.1 – Énergies d'incorporation du krypton dans (a) les petits défauts (interstitiel en violet, lacune d'oxygène en rouge, la bi-lacune U-O en pointillé orange et la lacune d'uranium en vert), (b) défauts de Schottky (BSD1 en rouge, BSD2 en vert et BSD3 en bleu) et (c) les amas contenant au moins deux lacunes d'uranium ($2V_U$ en rouge, $2V_U + V_O$ en vert, $2V_U + 2V_O$ en bleu foncé et $2V_U + 4V_O$ en bleu clair) en fonction du niveau de Fermi.

On peut cependant constater que les énergies d'incorporation sont pratiquement constantes tout au long du gap, ce qui veut dire que l'atome de krypton n'affecte pas significativement la charge des défauts d'accueil. Cela confirme le fait que le Kr, qui est un atome à couche incomplète, ne forme pas de véritable liaison avec les atomes du réseau.

On présente dans le Tableau 4.1 les intervalles d'énergie d'incorporation pour tous les défauts.

Défauts	Énergies d'incorporation (eV)
Site interstitiel	6,47
Lacune d'oxygène	4,10 - 5,04
Lacune d'uranium	2,30 - 2,66
Bi-lacune U-O	1,22 - 1,38
BSD1 (Schottky)	0,61 - 0,77
BSD2 (Schottky)	1,18 - 1,37
BSD3 (Schottky)	1,38 - 1,48
Bi-lacune $2V_U$	2,07 - 2,44
Tri-lacune $2V_U V_O$	0,82 - 1,01
Tétra-lacune $2V_U 2V_O$	0,27 - 0,34
Bi-Schottky	0,10 - 0,35

Tableau 4.1 – Gammes des énergies d'incorporation du krypton dans l' UO_2 pour les différents défauts et pour le niveau de Fermi variant à travers le gap du matériau.

Il est très clair d'après la Figure 4.1 et le Tableau 4.1 que l'énergie d'incorporation diminue lorsque la taille du défaut dans lequel le Kr s'incorpore augmente. Le krypton est un atome volumineux et son incorporation en site interstitiel ou dans le sous-réseau oxygène est très défavorable. L'incorporation est plus favorable dans le sous-réseau uranium. Les effets stériques semblent donc prédominants comme cela a déjà été montré dans plusieurs études comme celle de Thompson *et al.* [125]. Pour quantifier ces effets stériques, nous avons déterminé la distorsion due au krypton en calculant le déplacement relatif moyen des atomes premiers voisins du krypton. Nous avons aussi analysé la distorsion du cristal introduite par le krypton incorporé dans différents sites, en calculant les distances de déplacement des atomes premiers voisins du krypton. Cela permet de déterminer l'importance des effets stériques et confirmer la nature des liaisons formées. Ces distorsions peuvent, de plus, être directement confrontées aux résultats expérimentaux par SAX comme nous le montrons dans ce chapitre. Ces déplacements sont tracés en fonction de l'énergie moyenne d'incorporation sur la Figure 4.2.

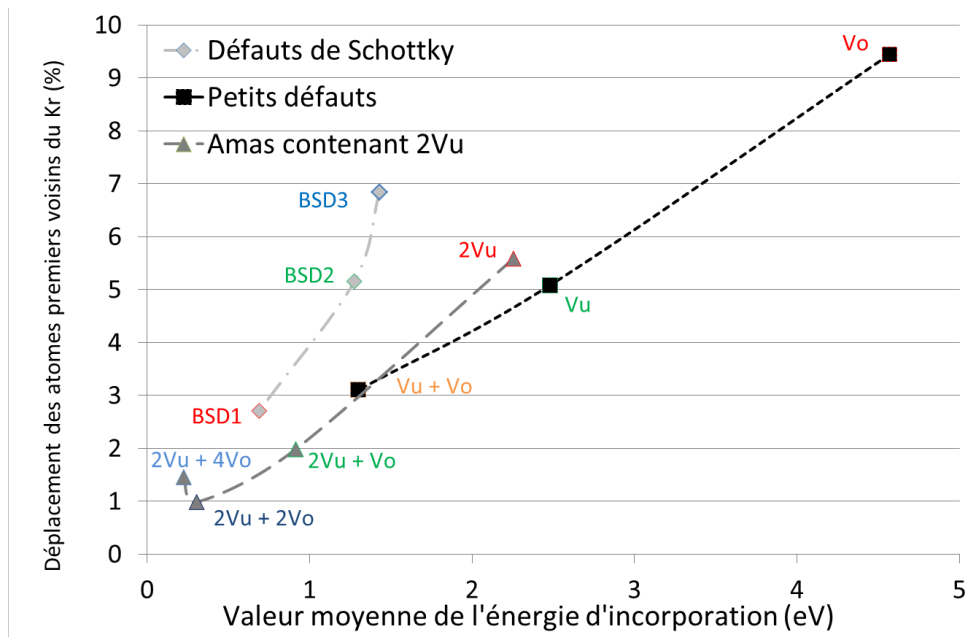


FIGURE 4.2 – Déplacement relatif moyen des atomes premiers voisins du krypton pour différents sites d'incorporation du Kr en fonction de l'énergie d'incorporation moyenne.

On voit dans la Figure 4.2 une relation pratiquement linéaire entre la distorsion engendrée par le krypton et l'énergie d'incorporation pour tous les défauts mis à part les défauts de Schottky. On remarque un grand déplacement des atomes premiers voisins du krypton pour la lacune d'oxygène (environ 9 %) alors que pour un défaut un peu plus gros comme la bi-lacune $V_U + V_O$ le déplacement des premiers atomes voisins est d'environ 3 %. Le déplacement des atomes premiers voisins du krypton est encore plus faible avec des lacunes plus grosses. Ces résultats confirment la répulsion entre le krypton et les nuages électroniques volumineux des sites d'incorporation de petite taille. La conséquence est que l'insertion de gaz rares dans le sous-réseau oxygène est difficile et que les gaz rares sont préférentiellement insérés dans le sous-réseau uranium, dans une lacune ou dans les amas de lacunes. Le fait que l'énergie d'incorporation et le déplacement des atomes voisins soient similaires lorsque le Kr est inséré dans V_U et $2V_U$ est dû au fait que le krypton ne se place pas au centre des deux lacunes dans $2V_U$ mais dans une des deux lacunes.

Les énergies d'incorporation du krypton dans les amas $2V_U 2V_O$ et $2V_U 4V_O$ sont faibles (moins de 0,4 eV). Ces défauts sont suivis par le BSD1 avec une énergie d'incorporation variant de 0,61 à 0,77 eV. Ceci veut dire que si ces défauts sont créés par irradiation dans le combustible, le krypton devrait être localisé majoritairement dans les amas $2V_U 2V_O$ et $2V_U 4V_O$.

4.2.2 Solubilité du krypton dans l' UO_2

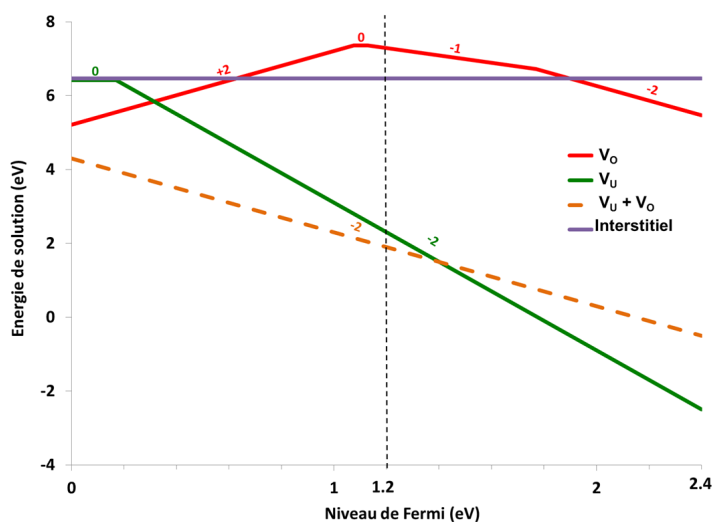
Nous avons également calculé les énergies de solution du krypton. Comme présenté dans la partie 2.10.7 du Chapitre 2, l'énergie de solution correspond à l'incorporation du krypton dans un matériau sans défaut et inclut donc l'énergie nécessaire pour créer le défaut (E_F) et l'énergie d'incorporation du krypton dans ce défaut (E_{inc}).

4.2.2.1 Petits défauts

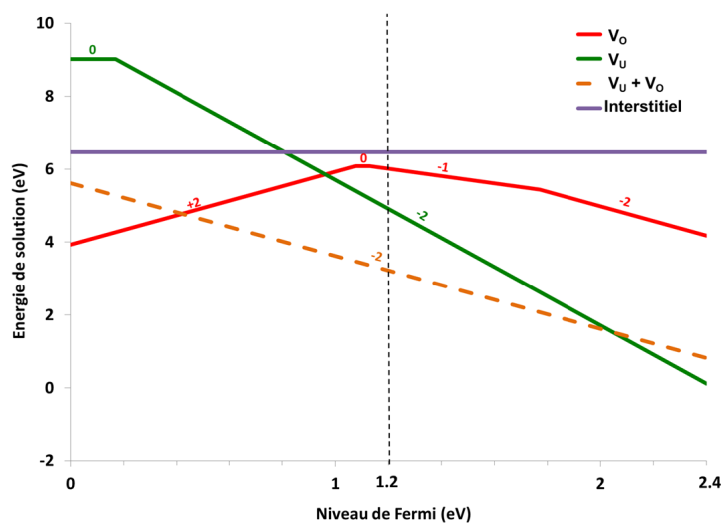
Les énergies de solution du krypton dans les mono-lacunes et la bilacune U-O sont représentées sur la Figure 4.3. Nous remarquons que, comme pour les défauts (voir partie 3.4.2), la stabilité relative des différentes charges pour un défaut est la même quelque soit la stœchiométrie. La stœchiométrie affecte seulement la position du niveau de Fermi et la valeur des énergies de solution des différents défauts.

On observe que le krypton a la plus petite énergie de solution dans la bilacune U-O pour le niveau de Fermi au milieu du gap pour les trois stœchiométries. L'énergie de solution du krypton dans la lacune d'oxygène est faible pour l'énergie de Fermi près de la bande de valence (2,64 eV) en condition sous-stœchiométrique et l'énergie de solution du krypton dans la lacune d'uranium est faible près de la bande de conduction (2,90 eV) en condition sur-stœchiométrique. Dans les conditions sur-stœchiométriques, comme il est difficile de créer des lacunes d'oxygène, l'énergie de solution du krypton dans la lacune d'oxygène est la plus élevée. Au contraire, dans les conditions sous-stœchiométriques, comme il est difficile de créer des lacunes d'uranium, l'énergie de solution du krypton dans la lacune d'uranium est la plus grande.

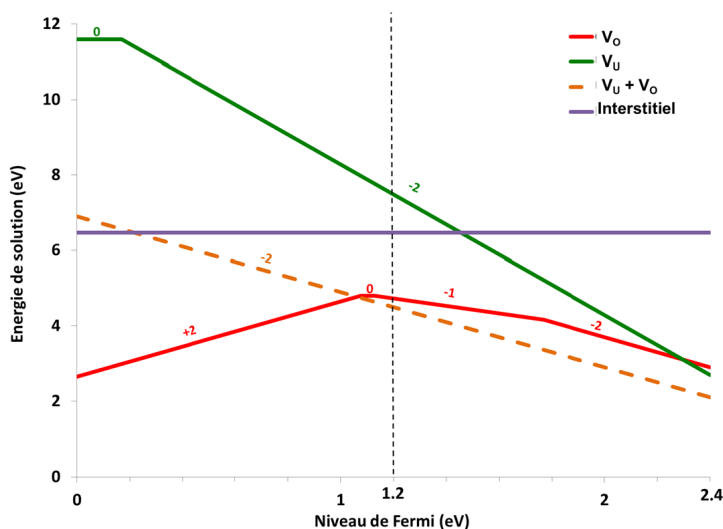
Si l'on compare les courbes d'énergie de solution obtenues dans la Figure 4.3 avec les courbes d'énergie de formation obtenues dans la Figure 3.6 de la partie 3.4.2.1 du Chapitre 3, on observe très peu de changements, ce qui confirme que le krypton n'a pas ou que très peu d'influence sur les états de charge du site de piégeage. On remarque d'après la Figure 4.3 que l'énergie de solution du krypton en site interstitiel est en général plus élevée que l'énergie de solution dans les mono lacunes d'oxygène et d'uranium et dans la bilacune U-O dans les trois domaines de stœchiométries. Ceci signifie qu'il est plus favorable de créer une lacune d'uranium ou d'oxygène pour incorporer le krypton que d'incorporer le krypton directement en site interstitiel.



a) sur-stoechiométrique



b) stoechiométrique



c) sous-stoechiométrique

FIGURE 4.3 – Énergies de solution du krypton incorporé dans les petits défauts de l' UO_2 pour la condition (a) sur-stœchiométrique, (b) stœchiométrique et (c) sous-stœchiométrique : interstitiel en violet, lacune d'oxygène en rouge, lacune d'uranium en bleu et bilacune U-O en vert. La charge des défauts est indiquée au-dessus de chaque portion de droite.

4.2.2.2 Défauts de Schottky liés

Les énergies de solution du krypton dans les trois défauts de Schottky sont présentées sur la Figure 4.4. On observe des courbes très similaires aux courbes des défauts sans le krypton. L'état de charge pour le krypton dans les trois défauts de Schottky est neutre pour une grande partie des valeurs de l'énergie de Fermi dans le gap et devient négatif au-dessus du milieu du gap. Comme pour les petits défauts, le krypton n'a pas d'influence sur l'état de charge des défauts de Schottky. L'énergie de solution la plus basse est trouvée pour le krypton dans le BSD2. On remarque qu'il est plus favorable de créer un défaut de Schottky pour incorporer le krypton plutôt que de l'incorporer directement en site interstitiel.

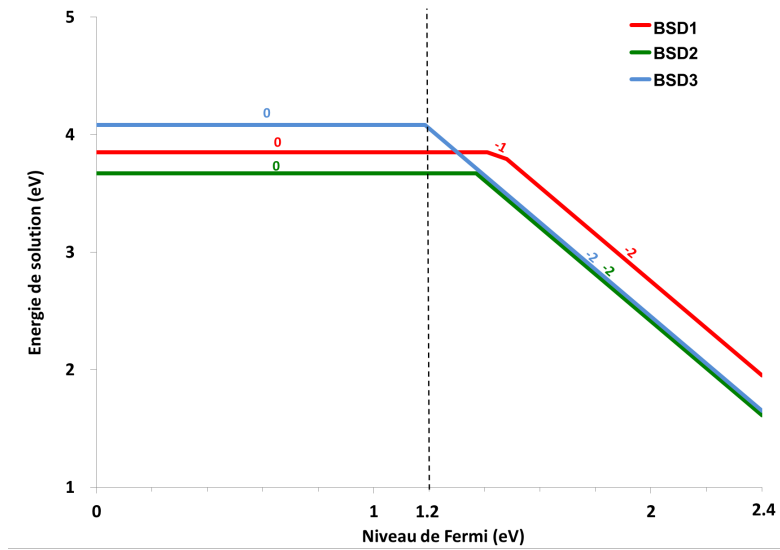
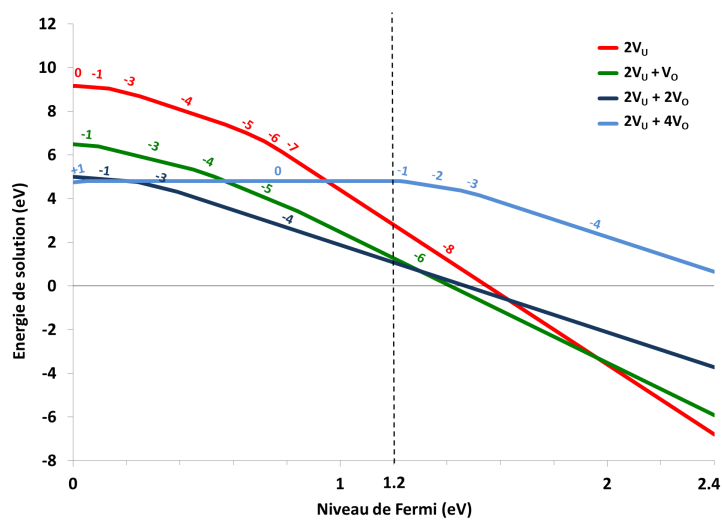


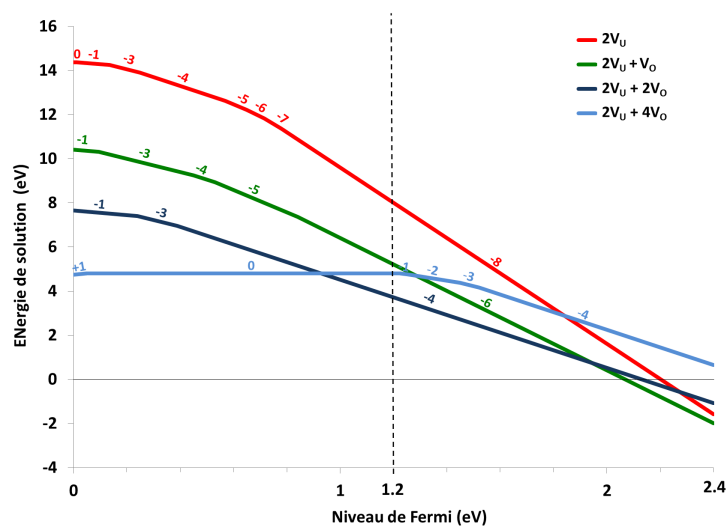
FIGURE 4.4 – Énergies de solution du krypton dans les trois configurations de Schottky $V_U + 2V_O$: BSD1 en rouge, BSD2 en vert et BSD3 en bleu. La charge des défauts est indiquée au-dessus de chaque portion de droite.

4.2.2.3 Amas contenant deux lacunes d'uranium

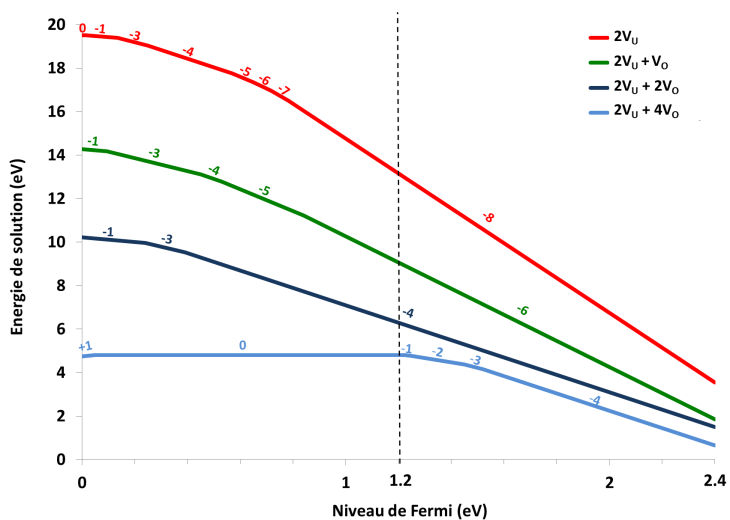
Les énergies de solution calculées pour le krypton dans des amas de lacunes contenant deux lacunes d'uranium sont présentées sur la Figure 4.5. Nous trouvons encore des courbes presque identiques aux courbes des énergies de formation. On remarque que les énergies de solution du krypton dans les amas de lacunes sont très faibles dans le cas sur-stœchiométrique (environ 1 eV pour $2V_U V_O$ et $2V_U 2V_O$ pour le niveau de Fermi au milieu du gap), ce qui veut dire que le krypton peut être piégé facilement dans ces amas. Dans le cas sous-stœchiométrique, on peut observer que plus il y a de lacunes d'oxygène ajoutées dans l'amas et plus l'énergie de solution est faible, ce qui est en accord avec le fait que les lacunes d'oxygènes sont créées facilement dans les conditions sous-stœchiométriques.



a) sur-stoechiométrique



b) stoechiométrique



c) sous-stoechiométrique

FIGURE 4.5 – Énergies de solution du krypton incorporé dans les amas de l' UO_2 pour la condition (a) sur-stœchiométrique, (b) stœchiométrique et (c) sous-stœchiométrique : $2V_U$ en bleu, $2V_U + V_O$ en rouge, $2V_U + 2V_O$ en vert et $2V_U + 4V_O$ en violet. La charge des défauts est indiquée au-dessus de chaque portion de droite.

4.3 Contribution à l'interprétation des résultats XANES et EXAFS : détermination des sites d'incorporation du xénon et du krypton dans l' UO_2

Dans cette partie, nous montrons comment les positions atomiques des structures cristallographiques obtenues après relaxation par calcul de structure électronique peuvent être utilisées comme données d'entrée des codes de simulations de données spectroscopiques afin d'améliorer l'interprétation des résultats expérimentaux. Les structures cristallographiques du krypton et du xénon dans différents défauts ont été utilisées afin de comparer les spectres de spectroscopie d'absorption X expérimentaux et simulés.

4.3.1 Krypton dans UO_2

Dans l'étude de Martin *et al.* [248], la spectroscopie d'absorption X (SAX) a été mise en œuvre pour mieux comprendre l'insertion du krypton dans UO_2 en particulier en présence de défauts ponctuels. Les spectres expérimentaux ont été obtenus sur des échantillons d' UO_2 stœchiométriques implantés à 0,5 % en Kr à une énergie de 1000 keV et une fluence de $1,2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ et recuit pendant 12 heures à 873 K. La partie EXAFS des spectres d'absorption nous renseigne notamment sur les distances entre atomes tandis que la partie XANES est particulièrement sensible aux géométries et symétries locales.

Or, les positions atomiques de différentes configurations (site d'incorporation et défauts ponctuels différents) obtenues après relaxation par calcul de structure électronique en DFT+ U se distinguent notamment par les distances interatomiques ainsi que par la géométrie et les symétries autour de l'atome de krypton. Les positions atomiques issues des calculs de structures électroniques représentent donc des données de choix pour l'interprétation des spectres d'absorption X. Notons qu'aucune étude de ce type n'avait été réalisée auparavant.

Dans un premier temps, une partie des configurations calculées a été écartée en se basant sur les distances mesurées expérimentalement en EXAFS par comparaison avec les résultats des calculs de structure électronique relaxés. Ce premier tri a démontré une cohérence entre les résultats expérimentaux et les calculs puisque les énergies d'incorporation dans les sites interstitiels, lacunaires oxygène, lacunaires uranium et la bilacune U-O sont trop élevées pour être probables et que leur environnement local ne correspond pas aux distances mesurées en EXAFS.

Ainsi, les distances Kr-U et Kr-O mesurées semblent correspondre aux structures calculées pour les défauts $2V_U V_O$ et BSD1. En effet, ces derniers ont des sphères de coordination d'atomes d'uranium avec des distances Kr-U de moins de 4 Å. Ceci est en accord avec le fait

que ces deux défauts ont des énergies d'incorporation du Kr de 0,6 eV pour le BSD1 et de 1,0 eV pour la tri-lacune $2V_U V_O$, et représentent donc des sites d'incorporation favorables pour le Kr.

Cependant, lorsque l'on considère plus finement les distances, l'environnement local du BSD1 est celui qui se rapproche le plus des résultats EXAFS avec quatre atomes d'oxygène à 2,94 Å et les atomes d'uranium à 3,17 Å et 3,71 Å.

De plus, le couplage des mesures de PAS (spectroscopie d'annihilation de positons) menées au CEMHTI et les calculs de temps de vie de positions effectués au LLCC par J. Wiktor [249] a permis de montrer que le défaut de Schottky était le défaut majoritaire dans un échantillon d' UO_2 irradié aux particules α à 45 MeV et une fluence de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 300K. Ceci rend ce défaut de Schottky largement disponible pour l'incorporation du Kr.

La partie XANES des spectres correspondant aux défauts possibles a été simulée à partir des coordonnées atomiques trouvées par calcul de structure électronique à l'aide du code de calcul XANES *ab initio* FDMNES (Finite Difference Method Near Edge Spectroscopy). Nous comparons les spectres expérimentaux aux résultats des calculs pour les tri-lacunes $2V_U V_O$, le défaut de Schottky BSD1 et la tétra-lacune $2V_U 2V_O$ dans la Figure 4.6.

Les spectres obtenus pour le krypton dans le défaut de Schottky BSD1 par calcul et expérimentalement sont en très bon accord contrairement aux spectres de la tri-lacune $2V_U V_O$ et de la quadri-lacune $2V_U 2V_O$. Ce résultat montre que dans l'échantillon implanté à 0,5 % en Kr, le krypton détecté est très probablement incorporé dans le défaut de Schottky BSD1. Seul le pic situé à +3 eV ne correspond pas au pic expérimental observé. Ce désaccord dans le pic situé à 3 eV peut être dû soit au désordre structural observé en EXAFS, soit aux bulles de gaz observées par microscope électronique en transmission [145]. Les bulles de gaz sont peu probables car elles n'ont pas été observées en EXAFS, le désaccord obtenu à +3 eV entre le spectres expérimental et le spectre calculé est probablement la conséquence du désordre structural qui n'est pas pris en compte dans les calculs XANES et introduit une forte convolution des spectres expérimentaux.

Cette étude a permis de déterminer, en alliant les calculs de structure électronique DFT+*U* et les expériences de spectroscopie d'absorption X, que le site d'incorporation le plus favorable pour le krypton était le défaut de Schottky BSD1.

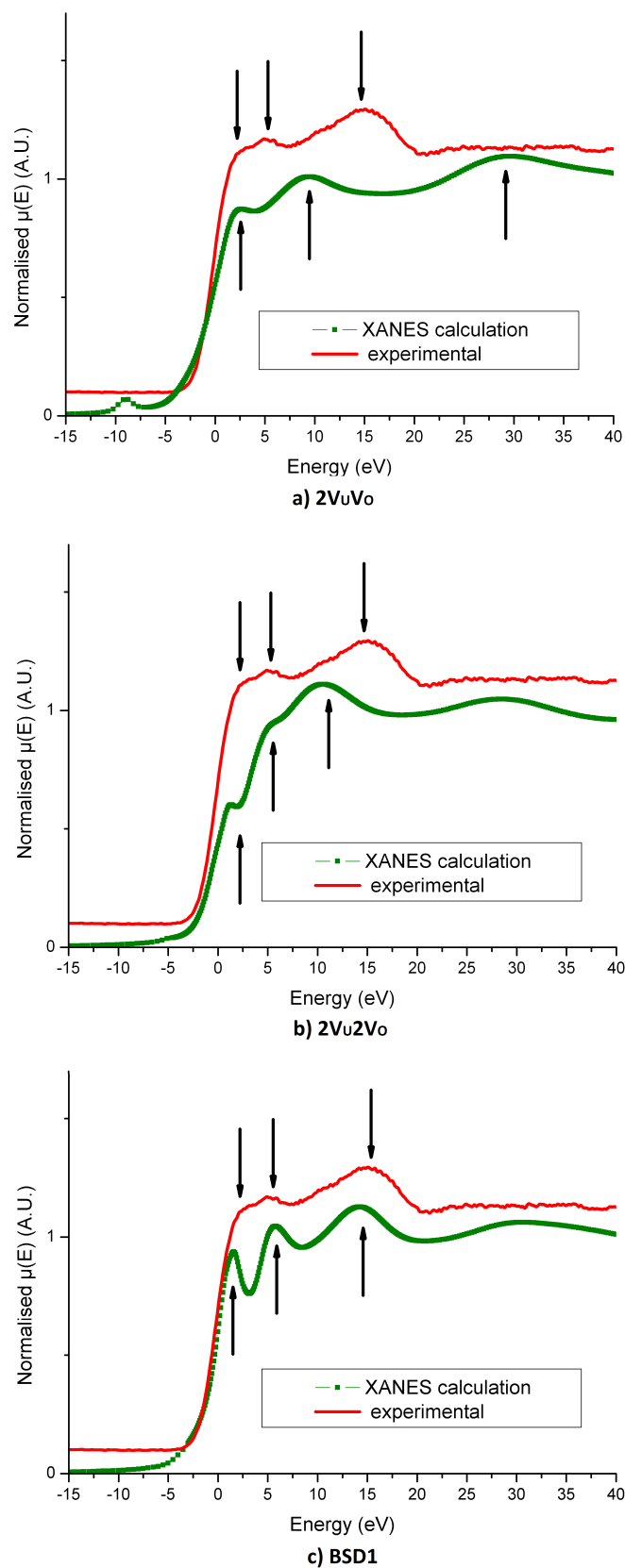


FIGURE 4.6 – Spectre XANES collecté dans l'échantillon 0,5 % de Kr implanté [248] comparé au spectre calculé avec le code FDMNES dans la configuration géométrique déterminée par DFT+ U pour (a) la tetra-lacune $2V_U2V_O$, (b) la tri-lacune $2V_UV_O$ et (c) le Schottky BSD1.

4.3.2 Xénon dans UO_2

Dans l'étude sur le xénon de Bès *et al.* [250], la même méthodologie a été appliquée pour déterminer les sites d'incorporation les plus probables pour les atomes de xénon isolés dans UO_2 . Les spectres XANES ont été obtenus sur des échantillons d' UO_2 implantés en Xe à une énergie de 390 keV et une fluence de $1,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ comme pour le krypton. Les simulations ont été réalisées à l'aide du code de calcul XANES *ab initio* FDMNES [251] à partir des structures atomiques obtenues en DFT+*U*. Pour des raisons techniques, la partie EXAFS des spectres n'a pu être collectée, aucun tri des configurations possibles basés sur les distances interatomiques n'a ainsi pu être réalisé. Les spectres XANES expérimentaux ont été ajustés par combinaison linéaire des spectres XANES simulés pour les défauts les plus probables et pour des bulles de Xe. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.7.

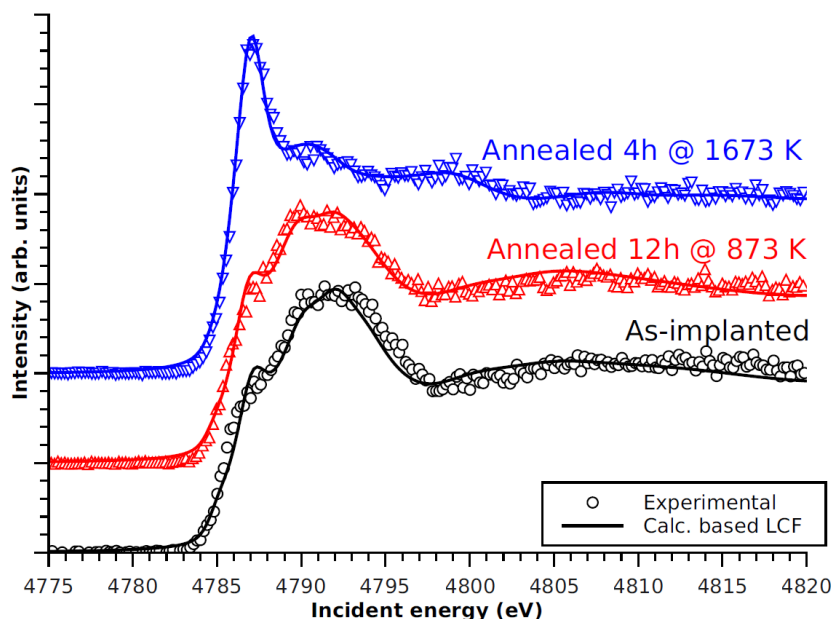


FIGURE 4.7 – Spectres mesurés par XANES au seuil L_3 du xénon pour les échantillons d' UO_2 implantés et recuits, collectés à 15K : triangles et rond. Spectres calculés (lignes) avec FDMNES par combinaison linéaire à partir des structures cristallographiques obtenues des calculs DFT+*U* de cette thèse. Échantillon implanté en noir, recuit 12h à 873K en rouge et recuit 4h à 1673K en bleu. [250].

Cette figure montre un très bon accord entre l'expérience et la simulation. Grâce à la méthodologie utilisée dans cet article [250] et pour la première fois expérimentalement, les sites d'incorporation les plus stables ont pu être déterminés. Ainsi le xénon est principalement localisé dans des bulles de xénon sous pression (proche de 3 GPa) mais aussi dans des défauts lacunaires uranium et dans les défauts de Schottky. Les sites d'incorporation lacunaire uranium

et de Schottky correspondent à 65 % des données détectées dans les spectres expérimentaux des échantillons implantés et recuits à 873 K. Les 35 % restant semblent être répartis entre les bulles de xénon sous pression et un mélange d'autres sites d'incorporation comme le site interstitiel.

Ce dernier est cependant peu favorable au regard des énergies d'incorporation déterminées par calcul de structure électronique. La présence d'un désordre structural local est également à prendre en compte comme dans le cas du Kr. Cependant, sans la partie EXAFS, ces hypothèses sont difficilement vérifiables. Dans les échantillons d' UO_2 recuits à 1673K, les atomes de xénon forment essentiellement des bulles sous pression car le spectre simulé d'une bulle sous pression représente après combinaison linéaire 80 % du spectre expérimental. Les 20 % restant correspondent au défaut de Schottky BSD1. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été trouvé dans cette thèse puisque le site d'incorporation de type défaut de Schottky 1 est plus favorable que la lacune d'uranium ou les défauts de Schottky 2 et 3 pour le xénon (voir partie 5.3.6 du Chapitre 5).

Cette étude menée au Laboratoire des Lois de Comportements des Combustibles a ainsi permis de déterminer que le défaut de Schottky est le site d'incorporation le plus probable pour les atomes de Xe isolé dans le combustible nucléaire UO_2 .

4.4 Diffusion du krypton dans l' UO_2

4.4.1 Introduction

L'étude de la diffusion du krypton est importante pour comprendre les mécanismes de croissance de bulles et le relâchement du krypton dans le combustible nucléaire. Il est cependant difficile de déterminer les mécanismes de croissance de bulles et de relâchement à l'échelle atomique. Le calcul de structure électronique permet d'obtenir des informations pertinentes sur ces mécanismes.

La migration d'un soluté dans un matériau cristallin s'effectue par des sauts d'atomes dans le réseau. Différents mécanismes élémentaires sont possibles dans le matériau, ces différents sauts pouvant être corrélés entre eux ou indépendants les uns des autres. Un grand nombre de déplacements par ces mécanismes élémentaires conduisent à la diffusion macroscopique et un modèle de diffusion doit être utilisé afin de relier ces deux aspects entre eux. Cette partie présente les résultats obtenus pour la diffusion du krypton dans l' UO_2 en fonction de la stoechiométrie.

Par calcul de structure électronique, les énergies de migration correspondant aux différents mécanismes élémentaires considérés sont calculées avec la méthode NEB (Nudged Elastic

Band) [226]. Ensuite, un modèle de diffusion est utilisé pour obtenir l'énergie d'activation effective. Les énergies d'activation effective pour la migration du krypton par l'intermédiaire de différents mécanismes ont été calculées pour différentes stœchiométries.

Il existe deux types de mécanismes pour faire migrer le krypton, le mécanisme interstitiel ou le mécanisme assisté par des lacunes (oxygène ou uranium). Comme l'incorporation en site lacunaire oxygène n'est pas favorable, nous n'avons pas étudié ce mécanisme. Nous avons alors étudié la diffusion du krypton par mécanisme interstitiel et par mécanisme assisté par une lacune d'uranium.

4.4.2 Migration en interstitiel

Afin de déterminer les énergies d'activation pour la diffusion du Kr dans l' UO_2 à différentes stœchiométries, nous devons choisir les mécanismes par lesquels le krypton a la plus grande probabilité de migrer. Comme nous l'avons montré dans le Tableau 4.1 de la partie 4.2.1, le krypton s'incorpore difficilement en site interstitiel et en site lacunaire oxygène. Au contraire, le Kr s'incorpore plus facilement dans le sous-réseau uranium.

Afin de vérifier si la migration en interstitiel pouvait tout de même survenir, nous avons calculé l'énergie d'activation à la diffusion du krypton d'un site interstitiel à un autre site interstitiel adjacent. Cette barrière obtenue avec la méthode NEB est présentée sur la Figure 4.8.

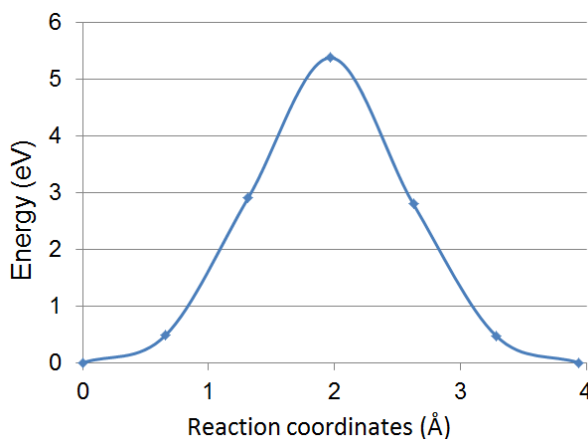


FIGURE 4.8 – Chemin de migration du krypton par mécanisme interstitiel.

L'énergie d'activation de la migration du krypton obtenue est de 5,36 eV. Comme cette barrière est élevée et que le krypton s'incorpore facilement dans le sous-réseau uranium, nous avons étudié dans la partie suivante la diffusion du krypton dans le sous-réseau uranium assistée par des lacunes d'uranium.

4.4.3 Migration assistée par lacunes d'uranium : modèles de diffusion

4.4.3.1 Modèle à cinq fréquences

4.4.3.1.a Présentation du modèle à cinq fréquences

Les énergies des sauts élémentaires ne sont pas suffisantes pour représenter la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium, c'est pour cela qu'il est nécessaire d'utiliser un modèle de diffusion permettant d'obtenir l'énergie d'activation effective à la diffusion du Kr à partir de mécanismes élémentaires de migration de lacunes et de soluté dans le réseau.

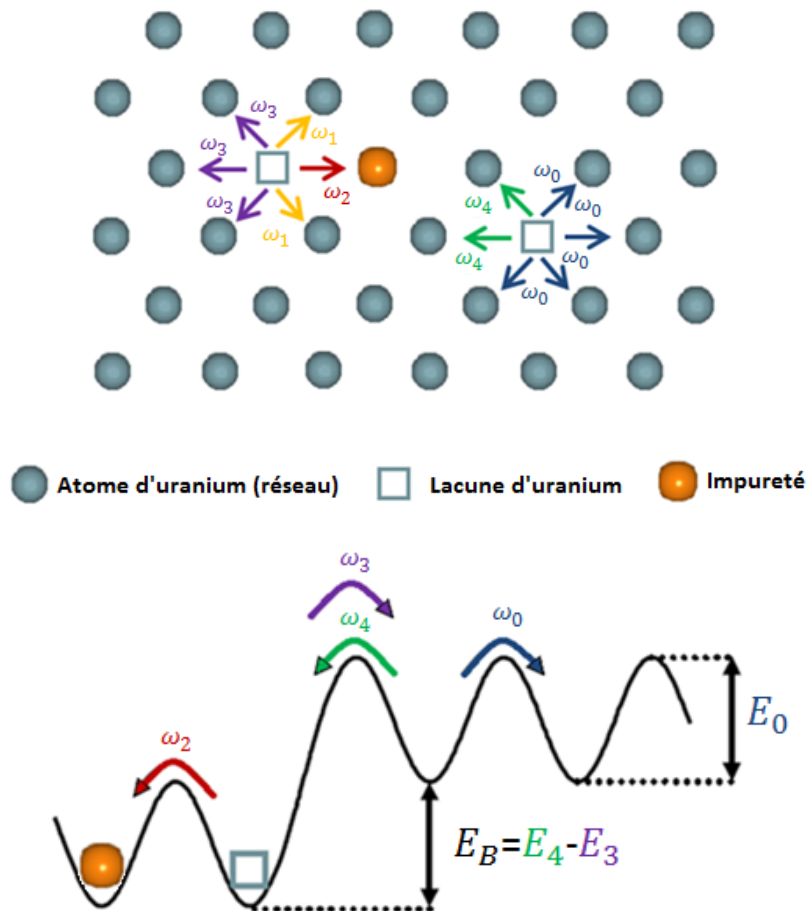


FIGURE 4.9 – Modèle à cinq fréquences (adapté de Mehrer [252]) : schéma des mécanismes de migration et des barrières d'énergies correspondantes.

Le modèle à cinq fréquences développé par Lidiard [253, 254] permet de déterminer l'énergie d'activation effective à la diffusion d'un soluté assisté par des lacunes à partir de mécanismes de migrations élémentaires. Dans ce modèle, on suppose qu'il n'existe pas d'interactions entre lacune et soluté au-delà du deuxième voisin. Il existe alors cinq mécanismes

élémentaires pour la migration de l'impureté dans le réseau qui correspondent à cinq vitesses d'échange lacune-atome ω_i . Dans un modèle plus complexe considérant des interactions à plus longues portées, des échanges lacune-atome supplémentaires pourraient intervenir. Les cinq mécanismes d'échanges possibles présentés sur la Figure 4.9 sont les suivants :

- ω_0 : la lacune migre entre deux sites premiers voisins du réseau sans la présence de l'impureté.
- ω_1 : la lacune migre entre deux sites premiers voisins du réseau autour de l'impureté.
- ω_2 : l'impureté migre vers la lacune voisine (échange lacune - impureté).
- ω_3 : la lacune migre d'un site premier voisin de l'impureté vers un site second voisin (dissociation).
- ω_4 : transition inverse de ω_3 (association).

Comme chacun des mécanismes présentés est thermiquement activé, chaque vitesse d'échange ω_i peut alors s'exprimer par :

$$\omega_i = \nu_i * e^{\frac{E_i}{kT}} \quad (4.1)$$

où E_i est l'énergie d'activation du mécanisme élémentaire ω_i et ν_i est sa fréquence de saut.

Il est important de noter que les ν_i d'association et de dissociation sont liés à l'interaction entre l'impureté et la lacune. L'énergie de liaison entre la lacune et l'impureté est calculée dans le modèle par $E_B = E_4 - E_3$ (E_B pour "binding energy").

4.4.3.1.b Calcul de l'énergie d'activation effective à partir du modèle à cinq fréquences

Dans le cas général, le mécanisme effectif pour la migration de l'impureté assistée par une lacune est l'échange lacune - impureté ω_2 [253, 254]. On peut alors écrire le coefficient de diffusion de la façon suivante :

$$D = f_2 * p * \omega_2 \quad (4.2)$$

où p est la probabilité de présence d'un défaut assistant la migration situé dans un site voisin de l'impureté. Cette probabilité s'exprime en fonction du nombre de sites adjacents possibles n vers lesquels l'impureté peut migrer et de l'énergie de formation de la lacune sur ce site adjacent. L'énergie de formation de la lacune sur ce site adjacent est égale à la somme de l'énergie de formation E_f de la lacune dans le réseau sans impureté et de l'énergie de liaison E_B entre l'impureté et la lacune. Ceci est dû au fait qu'un second défaut assistant la migration doit être présent dans un site voisin du krypton pour qu'un saut élémentaire puisse avoir lieu.

Les différents sauts atomiques ne sont cependant pas indépendants et les directions relatives de deux sauts consécutifs déterminent s'il y a une migration nette ou non. Pour prendre

cela en compte, un facteur de corrélation f_2 entre deux sauts ω_2 est ajouté. Le facteur de corrélation f_2 est relié à la direction dans laquelle l'impureté a la plus grande probabilité de se déplacer au saut suivant. Le facteur de corrélation calculé par Manning [255] pour une structure cubique faces centrées (cfc) est égal à :

$$f_2 = \frac{\omega_1 + 7F_3\omega_3/2}{\omega_1 + \omega_2 + 7F_3\omega_3/2} \quad (4.3)$$

où F_3 est la probabilité qu'après un saut de dissociation ω_3 , la lacune ne retourne pas vers un site voisin de l'impureté. F_3 est souvent appelé la probabilité d'évasion et est fonction du ratio $\alpha = \frac{\omega_4}{\omega_0}$:

$$7F_3(\alpha) = 7 - \frac{10\alpha^4 + 180.5\alpha^3 + 927\alpha^2 + 1341\alpha}{2\alpha^4 + 40.2\alpha^3 + 254\alpha^2 + 597\alpha + 436} \quad (4.4)$$

Le coefficient de diffusion s'écrit alors :

$$D = \frac{\omega_1 + 7F_3\omega_3/2}{\omega_1 + \omega_2 + 7F_3\omega_3/2} \nu_2 e^{-\frac{(E_f + E_2 - E_B)}{kT}} \quad (4.5)$$

F_3 prend différentes valeurs dépendant du ratio entre les vitesses d'échange ω_0 et ω_4 . Trois cas limites peuvent être notés :

- Pour $\omega_4 \gg \omega_0$, la lacune se déplace plus rapidement du second au premier voisin de l'impureté que dans le réseau sans impureté, c'est-à-dire que la migration de la lacune dans le réseau vers un site second voisin de l'impureté est le facteur limitant. Dans ce cas $\alpha \rightarrow \infty$ et $F_3 = 2/7$.
- Au contraire, pour $\omega_4 \ll \omega_0$, la lacune se déplace plus vite loin de l'impureté que du site second au site premier voisin de l'impureté, donc $\alpha = 0$ et $F_3 = 1$.
- Dans le cas où l'impureté n'influe pas sur la migration de la lacune, $\omega_4 = \omega_0$ alors $\alpha = 1$ et $F_3 = 0,7375$.

Des cas spéciaux pour lesquels D suit une loi d'Arrhenius peuvent être définis en supposant que toutes les fréquences de sauts élémentaires ν_i sont proches de la fréquence de Debye :

- Pour $\omega_3 \ll \omega_1, \omega_2$ c'est-à-dire $E_3 > E_1, E_2$, la dissociation du complexe lacune/impureté est peu probable, alors :

$$f_2 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \quad (4.6)$$

1. Si $\omega_1 \ll \omega_2$, c'est-à-dire $E_1 > E_2$, l'échange lacune-impureté est plus rapide que le saut de la lacune à proximité de l'impureté. L'impureté fait beaucoup d'allers-retours entre les deux sites adjacents. Le facteur de corrélation est alors :

$$f_2 = \frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} e^{\frac{E_1+E_2}{kT}} \quad (4.7)$$

Dans ce cas, l'énergie d'activation effective pour la migration est :

$$E_a = E_1 + E_f + E_B \quad (4.8)$$

2. Si $\omega_1 \gg \omega_2$, c'est-à-dire $E_1 < E_2$, l'échange lacune-impureté est plus lente que le saut de la lacune à proximité de l'impureté, alors $f_2 = 1$ et E_a s'écrit :

$$E_a = E_2 + E_f + E_B \quad (4.9)$$

– Pour $\omega_3 \gg \omega_1, \omega_2$, c'est-à-dire $E_3 < E_1, E_2$, la dissociation de la paire lacune impureté est le mécanisme le plus rapide et $f_2 = 1$. E_a est calculée comme :

$$E_a = E_2 + E_f + E_B \quad (4.10)$$

– Pour $\omega_3 = \omega_2 \gg \omega_1$, c'est-à-dire $E_3, E_2 < E_1$ alors $f_2 = \frac{1}{2}$:

$$E_a = E_2 + E_f + E_B \quad (4.11)$$

Les différentes expressions de l'énergie d'activation avec le modèle à cinq fréquences ont été présentées. On voit que celle-ci est calculée soit à partir de E_1 soit à partir de E_2 en fonction des vitesses respectives des différents mécanismes.

4.4.3.1.c Application du modèle à cinq fréquences à l' UO_2 et lacunes considérées

Le modèle à cinq fréquences, développé pour un composé pur, nécessite des approximations pour s'appliquer à l' UO_2 qui est un composé binaire. Étant donné la taille de l'impureté considérée (Kr) et les énergies d'incorporation élevées dans les lacunes d'oxygène (entre 4,10 eV et 5,04 eV en GGA+ U , voir paragraphe 4.2.1), nous avons appliqué le modèle à cinq fréquences au sous-réseau uranium seulement. La réorganisation du sous-réseau oxygène est tout de même considérée lors des calculs des barrières d'énergies avec la méthode NEB. Comme le sous-réseau uranium est cubique à faces centrées le modèle à cinq fréquences s'applique. Les premiers voisins de l'impureté dans le modèle sont les atomes d'uranium qui sont normalement les atomes seconds voisins dans le réseau fluorine UO_2 . La distance entre les seconds voisins dans le sous-réseau U (quatrièmes voisins dans UO_2) est donc suffisamment élevée (5,50 Å) pour supposer que le défaut et l'impureté n'interagissent pas en second voisin, ce qui est l'hypothèse principale du modèle à cinq fréquences.

Pour appliquer le modèle, nous devons définir pour les différentes stœchiométries le type de lacunes impliquant le sous-réseau U les plus probables pour piéger le Kr dans UO_2 . Dans le Tableau 4.2 sont reportées les énergies de formation des défauts impliquant une lacune d'uranium pour les différentes stœchiométries (voir résultats de la partie 3.4.2). Pour le défaut de Schottky, trois configurations sont possibles (BSD1, BSD2 et BSD3).

Site piège	UO_{2-x}	UO_2	UO_{2+x}
V_U^{4-}	5,17	2,59	0,00
V_{UO}^{2-}	3,26	1,97	0,68
$V_{\text{UO}_2}^0$ (BSD1)		3,25	
$V_{\text{UO}_2}^0$ (BSD2)		2,47	
$V_{\text{UO}_2}^0$ (BSD3)		2,60	

Tableau 4.2 – Énergies de formation de la lacune d'uranium, de la bilacune U-O et des défauts de Schottky obtenues par calcul de structure électronique (GGA+ U) à différentes stœchiométries (valeur pour l'énergie de Fermi au milieu du gap) (voir paragraphe 3.4.2).

On peut voir d'après le Tableau 4.2 que les défauts les plus stables impliquant le sous-réseau uranium sont :

- Les défauts de Schottky pour UO_{2-x} ,
- La bilacune V_{UO}^{2-} pour UO_2 stœchiométrique,
- La lacune V_U^{4-} pour UO_{2+x} .

Nous avons donc étudié la migration du krypton avec comme point de départ le krypton piégé dans une de ces trois lacunes qui sont présentées sur la Figure 4.10. Ces lacunes sont appelées lacunes pièges. Pour la lacune V_U et la bilacune V_{UO} nous avons étudié les défauts neutres et chargés. Pour le défaut de Schottky, nous considérons seulement la configuration BSD1 neutre. Ce n'est pas le défaut de Schottky le plus stable, mais c'est le plus compact et le plus favorable pour l'incorporation du krypton (0,61 à 0,77 eV pour l'énergie d'incorporation en GGA+ U - voir paragraphe 4.2.1).

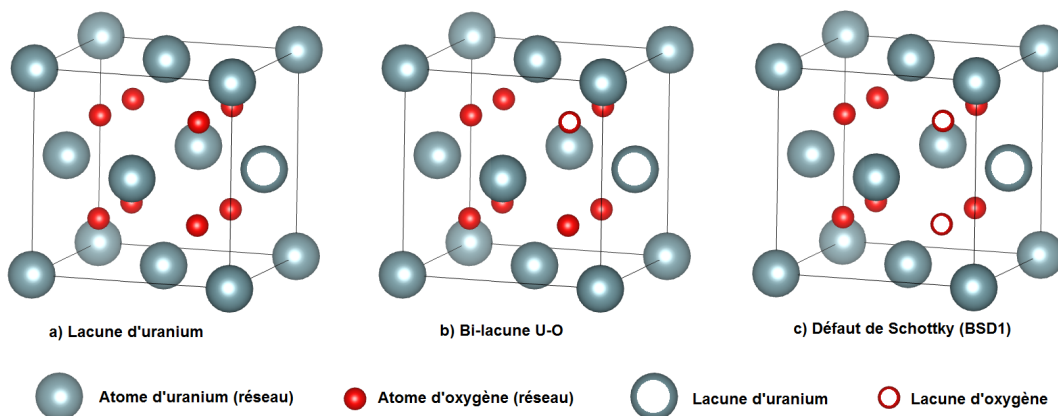


FIGURE 4.10 – Les trois lacunes considérées comme lacunes pièges pour le krypton dans l' UO_2 : V_U^{4-} , V_{UO}^{2-} et le défaut de Schottky neutre (BSD1).

Dans tous les cas, nous considérons la monolacune d'uranium (neutre ou chargée) comme la lacune assistant la migration. Une lacune "assistante" doit se rapprocher du Kr incorporé dans une "lacune piège" de la Figure 4.10 pour que le krypton migre. Dans nos calculs, nous avons observé deux situations distinctes lorsque la lacune se rapproche du Kr piégé en fonction de la nature du piège. Le krypton peut soit se positionner dans une des deux lacunes d'uranium (lorsque le piège est la monolacune d'uranium) soit se positionner au centre des deux lacunes d'uranium (lorsque le piège est la bilacune U-O ou le défaut de Schottky). Ces deux situations sont présentées dans la Figure 4.11.

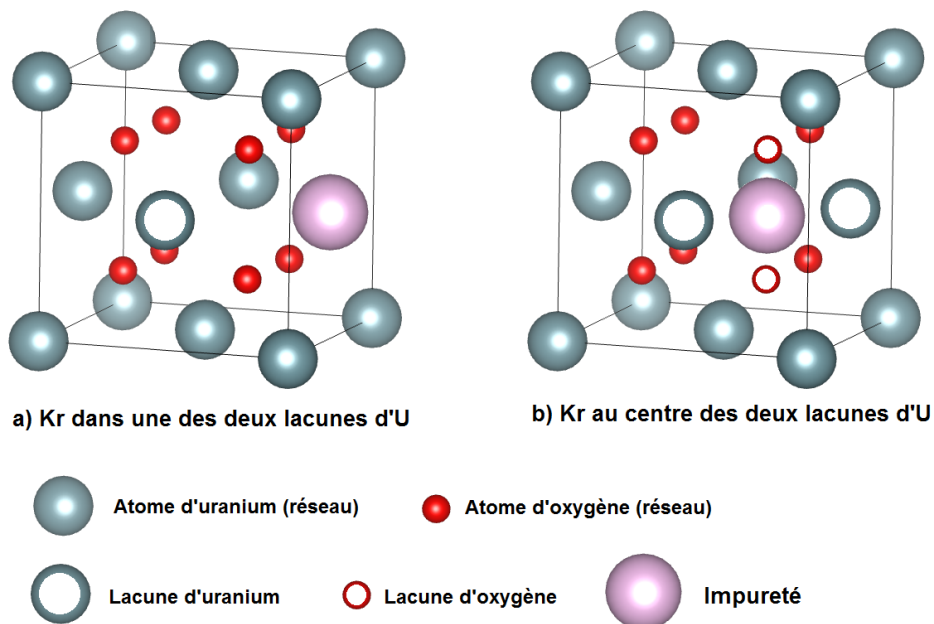


FIGURE 4.11 – a) Le krypton est stable dans une des deux lacunes d'uranium b) Le krypton est stable au centre des deux lacunes d'uranium.

Dans le cas a) de la Figure 4.11, le Kr est le plus stable dans une des deux lacunes d'uranium, dans ce cas le saut ω_2 (échange lacune-impureté) présenté dans le modèle à cinq fréquences existe, et le modèle à cinq fréquences peut être utilisé pour calculer l'énergie d'activation pour la diffusion du Kr. Dans le cas b) de la Figure 4.11, le Kr est plus stable au centre des deux lacunes d'uranium, comme cela a été observé pour le Xe dans l' UO_2 [103, 164], dans ce cas il n'existe pas de mécanisme d'échange lacune-soluté ω_2 (échange lacune-impureté) comme présenté dans le modèle à cinq fréquences, le modèle doit alors être adapté comme cela a été fait par Catlow [164]. Ce modèle est présenté dans la partie suivante.

4.4.3.2 Le modèle de Catlow

Dans le cas du modèle de Catlow, l'impureté migre grâce au mécanisme ω_1 (migration de la lacune entre deux sites premiers voisins de l'impureté) comme présenté sur la Figure 4.12.

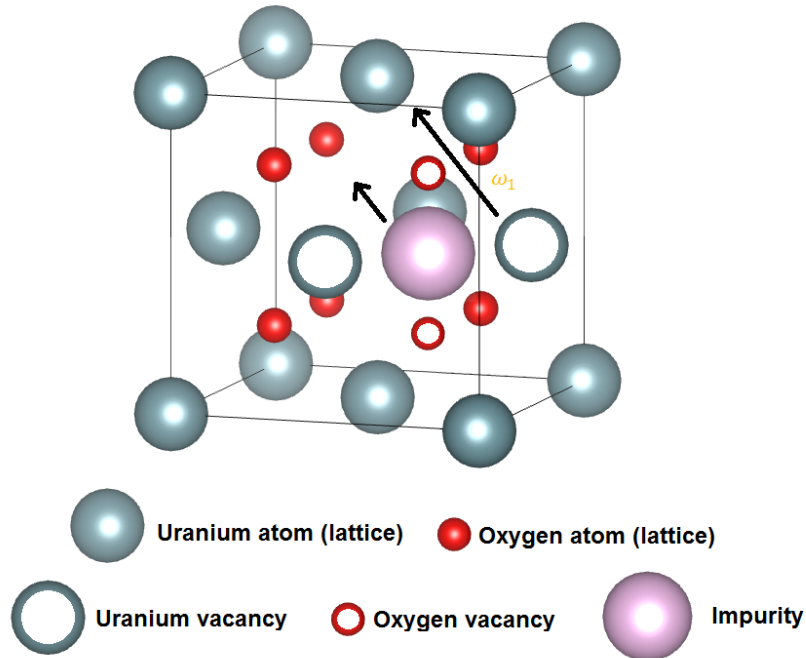


FIGURE 4.12 – Mécanisme pour la migration de l'impureté lorsque celle-ci est plus stable au centre des deux lacunes d'uranium : déplacement ω_1 de la lacune assistant la migration et localisation de l'impureté au milieu des deux lacunes.

Comme il n'existe pas de saut ω_2 , le modèle n'a maintenant que quatre fréquences. Puisque le mécanisme effectif pour la migration est ω_1 le coefficient de diffusion peut être écrit de la façon suivante :

$$D = f_1 * p * \omega_1 \quad (4.12)$$

où ω_1 est la vitesse d'échange lacune-atome, f_1 est le facteur de corrélation entre l'échange lacune-atome ω_1 et p la probabilité de présence d'une lacune assistant la migration située dans un site voisin de l'impureté.

Similairement au modèle à cinq fréquences présenté dans la partie 4.4.3.1,

$$D = f_1 * e^{-\frac{E_f + E_1 - E_B}{kT}} \quad (4.13)$$

Le facteur de corrélation f_1 , qui reflète la probabilité pour la lacune de faire des allers-retours, dépend du nombre de premiers et seconds voisins de l'impureté. Nous avons alors déterminé le nombre de premiers et de seconds voisins de l'impureté lorsque celle-ci est au centre des deux lacunes d'uranium : elle a quatre premiers voisins et quatre seconds voisins. Suivant le raisonnement présenté par Mehrer [252], nous avons déterminé le facteur de corrélation f_1 qui peut être exprimé en fonction de la valeur moyenne du cosinus de l'angle θ entre deux sauts consécutifs :

$$f_1 = \frac{1 + \langle \cos\theta \rangle}{1 - \langle \cos\theta \rangle} \quad (4.14)$$

$$\langle \cos\theta \rangle = \sum_{l=1}^Z P_l \cos\theta_l \quad (4.15)$$

où, θ_l est l'angle entre deux sauts consécutifs possibles avec pour destination le site l et P_l la probabilité correspondante.

Le calcul de P_l devrait prendre en compte l'infinité de possibilités de trajectoires menant du site initial jusqu'au site l . Si l'on suppose que le premier saut a eu lieu (dans notre cas ω_1), l'estimation la plus simple peut être obtenue en considérant seulement la trajectoire menant à un saut dans la direction inverse, c'est-à-dire vers le site initial de l'impureté. Dans ce cas,

$$\langle \cos\theta \rangle = P_{back} * \cos(180^\circ) \quad (4.16)$$

où P_{back} est la probabilité que le saut suivant ω_i soit le saut inverse ("back"). Cette probabilité P_{back} peut aussi être exprimée en terme de vitesses de sauts impliqués dans le modèle. Étant donné le nombre de premiers et de seconds voisins, il y a quatre sauts ω_1 possibles et quatre sauts ω_3 possibles pour l'impureté donc

$$P_{back} \approx \frac{\omega_1}{4\omega_1 + 4\omega_3} \quad (4.17)$$

Si l'on insère cette formule dans l'expression de f_1 (Équation 4.14), on obtient :

$$f_1 \approx \frac{3\omega_1 + 4\omega_3}{5\omega_1 + 4\omega_3} \quad (4.18)$$

A partir de ce facteur de corrélation, il existe deux cas limitant pour le calcul de l'énergie d'activation :

- Pour $\omega_3 \ll \omega_1$, c'est-à-dire $E_3 > E_1$, $f_1 = 3/5$, la dissociation du complexe lacune/impureté est peu probable.

$$E_a = E_1 + E_f + E_B \quad (4.19)$$

- Pour $\omega_3 \gg \omega_1$, c'est-à-dire $E_3 < E_1$, $f_1 = 1$, alors la dissociation de la paire lacune impureté est le mécanisme le plus rapide.

$$E_a = E_1 + E_f + E_B \quad (4.20)$$

E_a s'exprime toujours en fonction de E_1 .

4.4.4 Résultats sur la migration du krypton dans l' UO_2

Nous avons présenté dans la partie précédente les modèles utilisés dans notre étude pour le calcul des énergies d'activation à la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium. Nous appliquons maintenant ces modèles grâce au calcul des énergies de migration élémentaires requises et calculons les énergies d'activation à la diffusion du krypton par mécanisme assisté par lacunes pour différentes stœchiométries.

4.4.4.1 Mécanismes élémentaires de la diffusion du Kr assistée par lacunes

Les énergies d'activation à la diffusion du Kr obtenues en GGA+ U avec la méthode NEB pour les mécanismes élémentaires (présentés dans le paragraphe 4.4.3.1) impliqués dans les modèles de diffusion sont présentées dans le Tableau 4.3. Comme nous l'avons expliqué dans la partie 4.4.3.1.c, nous considérons plusieurs lacunes pièges pour piéger le krypton mais seulement la lacune d'uranium pour assister la migration. Les différentes combinaisons de lacunes pièges et lacunes assistantes sont donc les suivantes :

- Le krypton piégé dans une lacune V_{U}^0 et se déplaçant assisté par une lacune d'uranium neutre additionnelle V_{U}^0 .
- Le krypton piégé dans une bi-lacune V_{UO}^0 et se déplaçant assisté par une lacune d'uranium neutre additionnelle V_{U}^0 .
- Le krypton piégé dans un Schottky et se déplaçant assisté par une lacune d'uranium neutre additionnelle V_{U}^0 .
- Le krypton piégé dans une lacune V_{U}^{4-} et se déplaçant assisté par une lacune chargée additionnelle V_{U}^{4-} .

- Le krypton piégé dans une bi-lacune V_{UO}^{2-} et se déplaçant assisté par une lacune chargée additionnelle V_U^{4-} .
- Le krypton piégé dans un Schottky et se déplaçant assisté par une lacune chargée additionnelle V_U^{4-} .

Nous avons calculé les énergies de migration E_i des mécanismes élémentaires ω_i correspondants. Les différentes énergies obtenues sont présentées dans le Tableau 4.3.

En eV	Kr dans V_U^0/V_U^0	Kr dans V_{UO}^0/V_U^0	Kr dans $V_{UO_2}^0/V_U^0$
E_0	3,97	3,97	3,97
E_1	2,53	4,54	5,01
E_2	1,16	N/A	N/A
E_3	5,75	4,54	4,55
E_4	4,72	2,61	2,42
E_B	-1,03	-1,93	-2,13
En eV	Kr dans V_U^{4-}/V_U^{4-}	Kr dans V_{UO}^{2-}/V_U^{4-}	Kr dans $V_{UO_2}^0/V_U^{4-}$
E_0	3,49	3,49	3,49
E_1	2,16	3,84	4,41
E_2	1,56	N/A	N/A
E_3	2,97	5,19	4,62
E_4	2,36	3,65	3,05
E_B	-0,61	-1,54	-1,57

Tableau 4.3 – Énergies de migration E_i (en eV) obtenues en GGA+ U des mécanismes élémentaires ω_i (présentés dans le paragraphe 4.4.3.1) impliqués dans la migration du krypton assistée par lacunes.

Il est à noter qu'un seul calcul NEB permet de déterminer ω_3 et ω_4 mais aussi l'énergie de liaison entre le krypton et la lacune ($E_B = E_4 - E_3$), comme montré dans la Figure 4.13 pour le cas de la migration krypton piégé dans une lacune V_U^{4-} assistée par une seconde lacune V_U^{4-} .

Tout d'abord, on peut voir dans le Tableau 4.3 que l'échange lacune-impureté (ω_2) est possible seulement lorsque le krypton, piégé dans une lacune d'uranium, migre assisté par une autre lacune d'uranium (neutre ou chargée). En effet, pour les pièges plus gros (V_{UO} et V_{UO_2}), le krypton se place au centre de l'amas formé par le piège et la lacune d'uranium assistant la migration, similairement à ce qui a été trouvé pour le xénon [103].

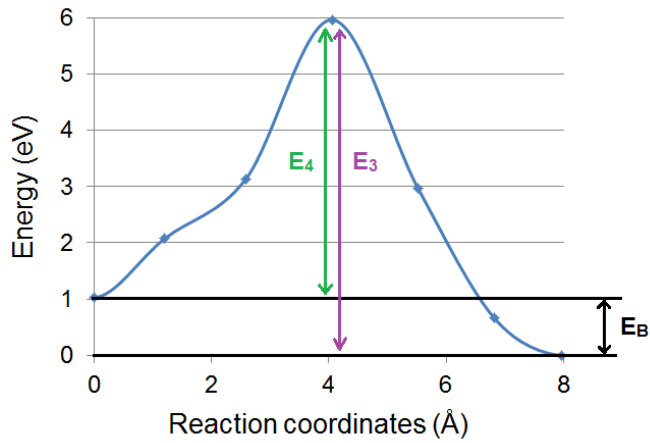


FIGURE 4.13 – Barrière de migration des chemins élémentaires ω_3 et ω_4 pour le Kr dans une V_U^{4-} assistée par une seconde V_U^{4-} .

On observe que l'énergie de liaison E_B est toujours négative, ce qui veut dire qu'il est toujours favorable pour une lacune à proximité du krypton de se rapprocher de celui-ci. E_B est plus élevée pour les défauts neutres que chargés, ce qui veut dire que l'interaction du Kr, qui a un nuage d'électrons relativement gros, est légèrement plus répulsif avec des lacunes négatives qu'avec des lacunes neutres ou que les ions U^{5+} formés dans le cas des défauts neutres favorisent le rapprochement de la lacune d'uranium.

4.4.4.2 Énergies d'activation effectives pour la diffusion du krypton

A partir des résultats du Tableau 4.3, nous avons calculé les énergies d'activation effectives à la diffusion du krypton. Pour les différentes lacunes pièges étudiées, nous avons regroupé dans le Tableau 4.4 les données nécessaires au calcul des énergies d'activation effectives à la diffusion du krypton, c'est-à-dire :

- Le modèle de diffusion utilisé
- Le ratio entre les vitesses des mécanismes élémentaires
- L'énergie élémentaire de migration E_i impliquée dans l'expression de l'énergie d'activation $E_a = E_f + E_i + E_B$
- L'énergie de formation E_f de la lacune V_U neutre ou chargée pour les différentes stœchiométries
- Les énergies d'activation effectives calculées par les modèles de diffusion en utilisant les énergies de migration des mécanismes élémentaires présentées dans le Tableau 4.3 pour les différentes stœchiométries

	Kr dans V_U^0/V_U^0	Kr dans V_{UO}^0/V_U^0	Kr dans $V_{UO_2}^0/V_U^0$	Kr dans V_U^{4-}/V_U^{4-}	Kr dans V_{UO}^{2-}/V_U^{4-}	Kr dans $V_{UO_2}^0/V_U^{4-}$
Modèle	5 fréquences	Catlow	Catlow	5 fréquences	Catlow	Catlow
Taux	$\omega_0 = \omega_4$	$\omega_0 \ll \omega_4$	$\omega_0 \ll \omega_4$	$\omega_0 \ll \omega_4$	$\omega_0 \ll \omega_4$	$\omega_0 \ll \omega_4$
Ratios	$\omega_3 \ll \omega_1 \ll \omega_2$	$\omega_3 \gg \omega_1$	$\omega_3 \gg \omega_1$	$\omega_3 \ll \omega_1 \ll \omega_2$	$\omega_3 \gg \omega_1$	$\omega_3 \gg \omega_1$
E_i	E_1	E_1	E_1	E_1	E_1	E_1
$E_f (UO_{2+x})$	4,21	4,21	4,21	0	0	0
$E_f (UO_2)$	6,82	6,82	6,82	2,59	2,59	2,59
$E_f (UO_{2-x})$	9,42	9,42	9,42	5,17	5,17	5,17
$E_a (UO_{2+x})$	5,71	6,82	7,09	1,55	2,30	2,83
$E_a (UO_2)$	8,32	9,43	9,70	4,14	4,89	5,42
$E_a (UO_{2-x})$	10,92	12,03	12,30	6,72	7,47	8,00

Tableau 4.4 – Pour les différents pièges et lacunes assistantes étudiées : modèle de diffusion utilisé, le ratio entre les vitesses des mécanismes élémentaires, énergie élémentaire E_i impliquée dans l'énergie d'activation, énergie de formation E_f de la lacune V_U pour les trois stœchiométries étudiées et énergie d'activation effective E_a calculée.

On remarque tout d'abord qu'en raison de l'énergie de formation élevée de la lacune V_U^0 comparé à la lacune V_U^{4-} , les mécanismes impliquant des défauts neutres ne sont pas favorables. La migration du Kr est donc principalement assistée par des lacunes chargées. Puisque l'énergie de formation de la lacune V_U est plus grande en régime sous-stœchiométrique qu'en régime sur-stœchiométrique, les énergies d'activation sont plus basses dans le cas UO_{2+x} que dans le cas stœchiométrique, elles-mêmes plus basses que pour UO_{2-x} . De plus, pour les trois domaines de stœchiométries, le mécanisme le plus favorable est le Kr piégé dans V_U^{4-} et assistée par V_U^{4-} suivi du Kr piégé dans V_{UO}^{2-} et assistée par V_U^{4-} et enfin suivi du Kr piégé dans $V_{UO_2}^0$ et assistée par V_U^{4-} .

Dans le cas sur-stœchiométrique, l'énergie d'activation du Kr piégé dans une lacune V_U^{4-} et assistée par une lacune V_U^{4-} est très basse (1,55 eV), ce qui fait de ce mécanisme le plus favorable pour la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium. Pour finir, dans le cas sous-stœchiométrique, dû à l'énergie de formation élevée des lacunes d'uranium, la diffusion du Kr assistée par lacunes (6,72 eV) est moins favorable que la migration par interstitiel (5,36 eV). Ce résultat montre que la diffusion par mécanisme interstitiel est probable pour UO_{2-x} .

4.4.5 Comparaison avec les études précédentes

Tout d'abord, nous avons montré que les lacunes d'uranium tendent à se rapprocher du krypton piégé dans une lacune d'uranium, une bilacune U-O ou un défaut de Schottky. Ceci peut être comparé à l'étude de Nogita & Une [256] sur la croissance des bulles par capture d'atomes et/ou de lacunes. En effet, dans cette étude il est trouvé que les bulles grossissent par la capture de bulles de gaz plus petites ou par la capture de lacunes.

Nous avons aussi montré dans le chapitre précédent que les défauts lacunaires tendent à se rapprocher pour former des agrégats et dans ce chapitre nous avons montré que plus les défauts sont gros et plus les gaz rares s'incorporent facilement. Ces résultats peuvent être liés avec les études expérimentales de Whapham et Makin [257] et Blank et Amelinck [258] où il a été trouvé que des zones riches en lacunes tendent à se rassembler pour former des amas de lacunes pouvant contenir des atomes de gaz. Notre étude à l'échelle atomique sur les amas de défaut et le comportement du krypton sont en accord avec ces résultats.

Énergie d'activation (eV)	xénon (Andersson) [103]	krypton (cette étude)
UO_{2+x}	2,97	2,83
UO_2	6,04	4,89
UO_{2-x}	7,12	6,72

Tableau 4.5 – Énergies d'activation effectives à la diffusion du krypton obtenues dans cette thèse comparées aux énergies d'activation effectives à la diffusion du xénon obtenues dans les articles d'Andersson [103]. Les énergies d'activation listées correspondent à la forme la plus stable des lacunes pièges pour les différentes stœchiométries (lacune d'uranium pour UO_{2+x} , bi-lacune U-O pour UO_2 et défaut de Schottky pour UO_{2-x}).

Les résultats que nous avons obtenus sur la diffusion du krypton ont été comparés aux résultats obtenus sur le Xe par Andersson *et al.* [103]. Tout d'abord, une différence est observée sur le mécanisme élémentaire de la migration entre le Kr et le Xe lorsque la lacune piège et la lacune assistante sont toutes les deux la monolacune d'uranium. En effet, le xénon se positionne au centre des deux lacunes d'uranium, il n'existe donc pas d'échange lacune-impureté dans ce cas alors que le krypton se positionne dans une des deux lacunes. Pour les pièges plus gros (bi-lacune U-O, tri-lacune UO_2) les deux gaz rares se comportent de la même façon, ils se placent au centre des deux lacunes d'uranium. Nous avons ensuite comparé les énergies

d'activation à la diffusion du Kr et du Xe à différentes stœchiométries pour la structure fluorine et en prenant en compte l'état de charge des lacunes. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.5.

On observe que les énergies d'activation à la diffusion du krypton et du xénon sont proches pour UO_{2+x} et UO_{2-x} . Pour UO_2 stœchiométrique, les énergies d'activation obtenues entre notre étude sur la diffusion du krypton et celle d'Andersson *et al.* [103] sur la diffusion du xénon sont un peu plus éloignées. Les énergies d'activation à la diffusion du xénon sont plus élevées que les énergies d'activation à la diffusion du krypton dans tous les cas, on peut voir que le xénon diffuse donc légèrement plus difficilement que le krypton.

Nous avons comparé nos résultats avec les résultats expérimentaux présentés dans les parties 1.6.2.2 et 1.6.2.3. Tout d'abord on remarque une grande dispersion des valeurs obtenues expérimentalement pour la diffusion du xénon et du krypton. Les valeurs d'énergies d'activation pour le xénon les plus récentes sont de 3,1 eV et 2,1 eV pour UO_2 stœchiométrique et sur-stœchiométrique respectivement [162]. Les valeurs d'énergies d'activation pour le krypton les plus récentes sont de 1,4 eV et 2,7 eV pour UO_2 stœchiométrique et sur-stœchiométrique respectivement [162], on remarque cependant un pré-facteur très faible pour la diffusion du krypton dans UO_2 stœchiométrique ce qui laisse penser à un échantillon oxydé. Nous prenons alors comme valeur de référence pour l'énergie d'activation du Kr dans UO_2 stœchiométrique celle d'Auskern *et al.* [163] qui est de 3,2 eV. Si l'on compare ces résultats avec les résultats de calcul de structure électronique, on voit que les énergies d'activation sont plus faibles pour UO_{2+x} que pour UO_2 stœchiométrique que ce soit par calcul de structure électronique ou expérimentalement avec les valeurs de référence. Cependant, on remarque que les énergies d'activation du Kr sont légèrement plus faibles que celles du Xe par calcul de structure électronique alors que c'est l'inverse expérimentalement. Il est cependant difficile de conclure sur cette étude dû à la difficulté de bien fixer les conditions de stœchiométries expérimentalement. Il est donc nécessaire de réaliser des études expérimentales avec des conditions de stœchiométries bien contrôlées.

4.5 Apport du calcul de structure électronique pour la modélisation aux échelles supérieures

Le calcul de structure électronique est un outil indispensable pour fournir des données fiables pour les modèles aux échelles supérieures comme par exemple la dynamique d'amas. Grâce aux résultats obtenus lors de cette thèse, nous avons fourni des données d'énergie de formation de défauts ponctuels, d'incorporation et de migration de produits de fission pour les

modèles de transport à l'échelle du grain MARGARET et CRESCENDO utilisés au Service d'Etude et de Simulation du Combustible (SESC).

Afin de montrer l'apport des résultats à l'échelle atomique pour les modèles aux échelles supérieures, il est nécessaire de présenter brièvement les différents types de modélisation aux échelles supérieures qui sont utilisés au SESC : le code de dynamique d'amas CRESCENDO et le code MARGARET.

4.5.1 Apport pour la dynamique d'amas

La dynamique d'amas est une méthode utilisée par Reiss [259] depuis les années 50 qui permet de suivre l'évolution d'une distribution d'amas au cours du temps. Cette méthode est basée sur les équations cinétiques décrivant la formation et l'évolution d'amas d'atomes solutés ou de défauts ponctuels comme les lacunes et les interstitiels. Elle permet, entre autre, de décrire les mécanismes de formation de bulles de produits de fission dans le combustible nucléaire.

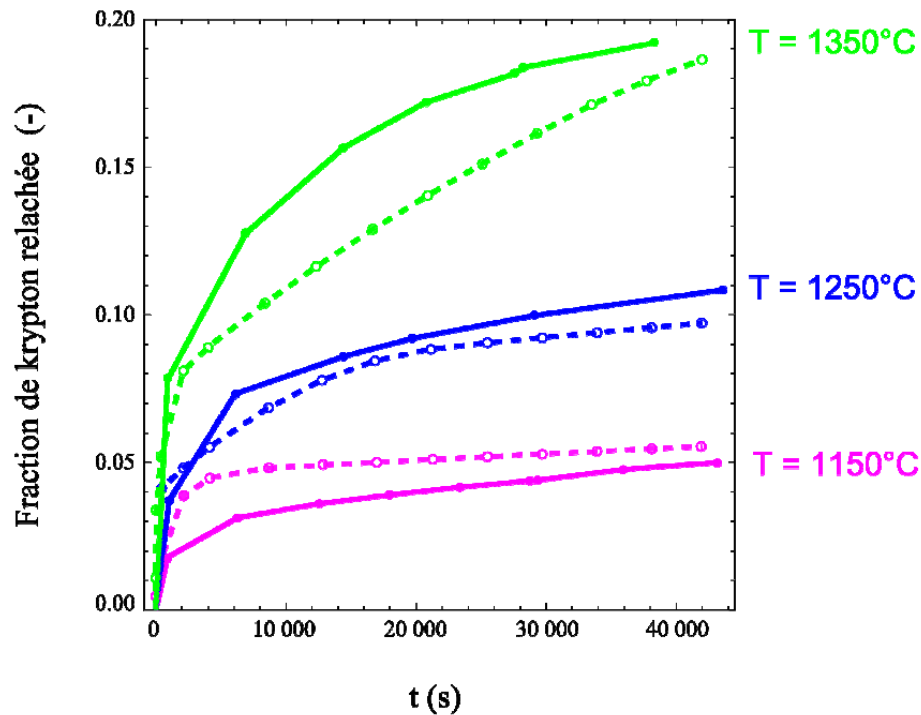


FIGURE 4.14 – Comparaison entre les courbes de relâchement du Kr obtenues expérimentalement et par dynamique d'amas à différentes températures. En violet 1150 °C, en bleu 1250 °C et en vert 1350 °C [260].

Le code de calcul de dynamique d'amas CRESCENDO co-développé par le CEA et EDF a commencé à être utilisé pendant la thèse de R. Skorek [260] et continue actuellement dans le

cadre de la thèse de A. Le Prioux au Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC). Dans ce code, les défauts élémentaires sont les défauts de Schottky et anti-Schottky. La dynamique d'amas permet de modéliser l'évolution d'une population de bulles de gaz en fonction du temps pour obtenir par exemple la fraction de gaz relâchée en fonction du temps et de la température.

Lors de la thèse de R. Skorek [165, 260], les mécanismes de relâchement du Kr dans l' UO_2 en situation de recuit ont été étudiés. Les courbes de relâchement du Kr obtenues par dynamique d'amas en fonction du temps et de la température sont présentées sur la Figure 4.14. Ces courbes sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus au LLCC [162].

en eV	Énergie de formation	Énergie de solution	Énergie d'incorporation	Énergie de migration
Barrière $\omega_1 V_U$ chargé	-	-	-	2,16
Barrière $\omega_1 V_{UO}$ chargé	-	-	-	3,84
Barrière $\omega_1 V_{UO_2}$ chargé	-	-	-	4,41
Migration V_U chargé	-	-	-	3,49
Incorporation Xe interstitiel	-	-	9,31	-
Incorporation Kr interstitiel	-	-	6,47	-
Migration Kr interstitiel direct	-	-	-	5,36
Insertion Kr dans BSD1	3,25	3,86	0,61	-
Insertion Kr dans BSD2	2,47	3,67	1,20	-
Insertion Kr dans BSD3	2,60	4,08	1,48	-
Insertion Kr dans Bi-Schottky	-	4,80	0,25	-
Formation Bi-Schottky	4,55	-	-	-

Tableau 4.6 – Énergies de formation de défauts et énergies d'incorporation, de solution et de migration de produits de fission dans différents défauts obtenus pendant cette thèse et utiles pour les simulations de dynamique d'amas. Tous les résultats sont donnés pour l' UO_2 stœchiométrique pour l'énergie de Fermi au milieu du gap.

On remarque, d'après la Figure 4.14, que la simulation reproduit bien les deux régimes de relâchement observés expérimentalement c'est-à-dire la "bouffée" qui est un relâchement rapide de gaz de fission comme observé au début des courbes de la Figure 4.14 et le régime diffusif où la fraction relâchée augmente progressivement. Cette étude a permis de déterminer que lors de la "bouffée" la migration du Kr se fait par mécanisme interstitiel et lors du régime

diffusif la migration du krypton se fait à l'aide du bi-Schottky.

Pour effectuer la simulation de dynamique d'amas, des données d'entrée sont nécessaires. Comme la plupart des données d'entrée ne sont pas connues expérimentalement, les résultats de calculs de structure électronique, en particulier les énergies de formation de défauts ponctuels, d'incorporation de produits de fission ou de diffusion de défauts ponctuels et de produits de fission sont utilisées. Nous avons fourni pendant cette thèse différents résultats, présentés dans le Tableau 4.6, à la modélisation par dynamique d'amas.

Certains des résultats du Tableau 4.6 ont été utilisés lors de la thèse de R. Skorek [260] conjointement avec ceux obtenus par B. Dorado [60]. Certains des résultats du Tableau 4.6 seront utilisés dans les futurs calculs pour la thèse de A. Le Prioux.

4.5.2 Apport pour le code de calcul Margaret

Le code de calcul MARGARET permet de simuler le comportement des gaz rares à l'échelle du grain du matériau et notamment de calculer le gonflement et le relâchement des gaz. Ce code de calcul se place à la même échelle que le code CRESCENDO. Comme pour le code de dynamique d'amas CRESCENDO, les défauts élémentaires sont les défauts de Schottky et anti-Schottky et non les mono-lacunes ou mono-interstitiels. Pour effectuer des calculs avec le code MARGARET, le soutien des calculs de structure électronique à la modélisation du comportement des gaz rares à l'échelle mésoscopique est nécessaire. En effet, les résultats de calcul de structure électronique, et notamment les énergies de formation de défauts ponctuels ou d'incorporation de produit de fission, permettent d'affiner les modèles mis en œuvre pour tenter d'expliquer le relâchement des gaz rares dans l' UO_2 en situation de recuit thermique.

Cependant, dans le code MARGARET des approximations sont réalisées. Par exemple le code ne prévoit pas de relâchement d'atomes de gaz alors qu'un relâchement est observé expérimentalement. Pour obtenir un relâchement, une inhibition arbitraire des coefficients de piégeage des bulles est introduit. Des améliorations au code de calcul MARGARET sont donc effectués actuellement par L. Noirot [261]. Dans l'étude de L. Noirot [261], les résultats d'énergies de formation de défauts de Schottky et anti-Schottky obtenus pendant cette thèse ont été utilisés et sont présentés dans le Tableau 4.7.

Dans le modèle utilisé dans l'article de L. Noirot [261], appliqué au xénon, les deux scénarios de relâchement considérés (la remise en solution et le blocage du piégeage du aux contraintes qui entourent les bulles) n'ont pas permis de rendre compte de façon réaliste le relâchement des gaz en situation de recuit. D'autres études sont donc encore nécessaires pour bien modéliser le comportement des gaz de fission à l'échelle mésoscopique.

Défaut	Énergie de formation (eV)
Défaut de Schottky lié	3,25 / 2,47 / 2,60
Défaut de Schottky non lié	5,20
Anti-Schottky lié	12,87 / 10,03 / 11,14
Anti-Schottky non lié	10,97

Tableau 4.7 – Énergies de formation des défauts de Schottky et anti-Schottky dans l'UO₂ obtenues pendant cette thèse. Ces résultats ont été utilisés dans l'article de L. Noirot [261].

4.6 Conclusions générale sur les résultats obtenus pour la modélisation du comportement du krypton dans l'UO₂

L'incorporation du krypton est dominée par l'interaction répulsive entre son nuage électronique volumineux et ceux des atomes du réseau. Le Kr s'incorpore donc le plus favorablement dans les plus gros défauts et n'affecte pratiquement pas la charge des défauts dans lesquels il s'incorpore. Le krypton s'incorpore beaucoup plus facilement dans le sous-réseau uranium que dans le sous-réseau oxygène et les énergies d'incorporation du krypton dans les amas BSD1, 2V_U2V_O et 2V_U4V_O sont très basses, à moins de 0,6 eV. Nous avons également montré que l'énergie de solution du krypton en site interstitiel est en général plus élevée que l'énergie de solution dans les mono-lacunes d'oxygène et d'uranium et dans la bilacune U-O, ceci veut dire qu'il est plus favorable de créer une lacune d'uranium ou d'oxygène pour incorporer le krypton que de l'incorporer directement en site interstitiel. Les structures obtenus lors des calculs de structure électronique ont permis de déterminer les sites d'incorporation les plus favorables pour le krypton et le xénon. En effet, le couplage modélisation par calcul de structure électronique avec les expériences de spectroscopie d'absorption X a permis de montrer que le krypton et le xénon s'incorporent favorablement dans le défaut de Schottky 1.

Nous avons ensuite déterminé dans ce chapitre les énergies d'activation à la migration du krypton en interstitiel et assistée par des lacunes d'uranium à différentes stœchiométries. Le modèle de diffusion à cinq fréquences a été adapté à UO₂ et le modèle de Catlow a été utilisé lorsque le krypton se positionne au centre des deux lacunes d'uranium composées de la lacune piège et de la lacune assistant la diffusion. Nous avons trouvé que l'échange lacune-impureté existe seulement pour le krypton piégé dans une monolacune d'uranium avec la migration assistée par une mono-lacune d'uranium (neutre et chargée). Pour les pièges les plus gros, le krypton se positionne au centre des deux lacunes d'uranium composées de la lacune piège et de la lacune assistante, il ne peut donc pas y avoir d'échange lacune-impureté. L'énergie de

liaison E_B est toujours négative ce qui veut dire qu'il est toujours favorable pour une lacune à proximité de l'impureté de se rapprocher de celle-ci. De plus, E_B est plus élevé pour les défauts neutres que chargés, ce qui veut dire que le nuage d'électrons du krypton est légèrement plus répulsif avec des lacunes chargées qu'avec des lacunes neutres ou que les U^{5+} formés dans les défauts neutres aident au rapprochement entre lacunes. L'énergie de formation des lacunes neutres est plus élevée que celle des lacunes chargées, ce qui fait que les mécanismes impliquant des défauts neutres ne sont pas favorables. Comme il y a augmentation de l'énergie de formation de la lacune V_U assistant le défaut du régime sur-stœchiométrique au régime sous-stœchiométrique, l'énergie d'activation augmente du régime sur-stœchiométrique au régime sous-stœchiométrique en passant par le régime stœchiométrique. Pour les trois domaines de stœchiométrie, l'énergie d'activation pour le Kr piégé dans une lacune V_U^{4-} avec la migration assistée par une lacune V_U^{4-} est la plus faible, ce qui fait de ce mécanisme le plus favorable pour la migration du krypton. Dans le cas sous-stœchiométrique, dû à l'énergie élevée pour former des lacunes d'uranium, la migration du Kr assistée par les lacunes est moins favorable que la migration par interstitiel. Pour finir, il est très difficile de comparer les résultats d'expériences et de modélisation pour la diffusion du krypton et du xénon car les valeurs sont dispersées.

L'étude des dégâts d'irradiation par calcul de structure électronique et expérimentalement est nécessaire pour comprendre le comportement du combustible sous irradiation. Afin de mieux comprendre les dégâts d'irradiation par calcul de structure électronique, il est nécessaire à l'avenir d'utiliser des supercellules de taille plus grande (324 et 768 atomes) afin de pouvoir étudier des défauts de plus grandes tailles. De plus, il serait intéressant d'étudier l'incorporation de plusieurs atomes de gaz rares dans des défauts afin de mieux comprendre les phénomènes de formation de bulles dans le combustible nucléaire. Avec l'évolution des supercalculateurs, ces études pourront être réalisées dans les prochaines années. Ces résultats sont de plus des données nécessaires pour les codes de calcul à l'échelle mésoscopique comme MARGARET ou le code de dynamique d'amas CRESCENDO comme nous l'avons montré à la fin de ce chapitre. Expérimentalement, la diffusion des gaz rares à des stœchiométries bien contrôlées est nécessaire pour la comparaison modélisation/expériences. Il est aussi nécessaire de calculer le pré-facteur D_0 du coefficient de diffusion par calcul de structure électronique afin de pouvoir comparer directement les expériences avec la modélisation. En effet, si une valeur de D_0 était connue par calcul de structure électronique, cela permettrait d'affiner l'ajustement des données brutes expérimentales pour déterminer l'énergie d'activation correspondante. De plus, des méthodes telles que la Spectroscopie d'Annihilation de Positons (SAP) couplées aux calculs de structure électroniques commenceraient à fournir des informations pertinentes sur la nature des défauts dans lesquels les produits de fission sont incorporés préférentiellement.

Chapitre 5

Amélioration de l'état de l'art pour la description d'UO₂

5.1 Introduction

En parallèle des études menées pour comprendre le comportement du combustible nucléaire UO_2 , il est indispensable d'évaluer les méthodes et de profiter des progrès des approximations et des calculateurs pour améliorer la description du dioxyde d'uranium. Trois pistes d'amélioration ont été explorées dans cette thèse : la prise en compte du couplage spin-orbite négligé dans les calculs de défauts ponctuels, l'application de nouvelles fonctionnelles permettant la prise en compte des interactions non locales telles que les interactions de van der Waals et l'utilisation de la méthode DFT+DMFT permettant d'aller au-delà de l'approximation de champ moyen statique.

5.2 Influence du couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite est un effet relativiste de couplage du mouvement orbital d'un électron avec son spin comme cela a été présenté dans la partie 2.8 du Chapitre 2. Cet effet entraîne un changement significatif de la structure électronique dans le cas des éléments lourds mais est couramment négligé dans les études des défauts ponctuels. Le but est de savoir si l'inclusion du couplage spin-orbite entraîne un changement important dans les énergies de formation de défauts ponctuels du dioxyde d'uranium. Le couplage spin-orbite entraîne une levée de dégénérescence des états $5f$ des actinides en états $5f_{5/2}$ et $5f_{7/2}$. La correction énergétique est de l'ordre du meV, mais elle peut atteindre plusieurs centaines de meV pour les éléments lourds, comme l'uranium [262]. Dans les solides, la prise en compte du couplage spin-orbite se fait par la résolution de l'équation de Dirac (équivalent relativiste de l'équation de Kohn-Sham), ou par un traitement perturbatif.

Comme nous avons montré dans la partie 2.4.3.2 du Chapitre 2, la DFT+ U favorise l'occupation entière des orbitales corrélées et crée une anisotropie des orbitales qui augmente le nombre d'états métastables. Nous avons donc tout d'abord testé les différentes matrices d'occupation électronique diagonales des électrons $5f$ afin de déterminer la matrice de l'état fondamental de l' UO_2 avec la prise en compte du couplage spin-orbite. Nous avons ensuite calculé la densité d'état, le paramètre de maille, le module de compressibilité et les constantes élastiques.

5.2.1 Paramètres de calcul

Les paramètres utilisés pour les calculs sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie 3.2 du Chapitre 3 à l'exception du couplage spin-orbite qui est pris en compte dans les calculs. Le

code de calcul ABINIT a été utilisé. Les calculs ont été réalisés avec une maille de 6 atomes et une grille de points k Monkhorst-Pack [214] de 8 x 8 x 8. Une énergie de coupure de 700 eV est utilisée en accord avec nos tests de convergence de l'Annexe A.

5.2.2 Recherche des matrices d'occupation de l'état fondamental avec la prise en compte du couplage spin-orbite

Lorsque l'on inclut le couplage spin-orbite dans le calcul, les matrices d'occupations électroniques des électrons $5f$ incluent les données pour représenter le spin des électrons, mais aussi les données pour représenter le couplage du spin de l'électron avec le champ magnétique qu'il crée. Il existe plusieurs bases pour imposer les occupations électroniques mais pour des raisons de simplicité nous avons choisi la base $|J, M_J\rangle$ pour imposer nos matrices avec $J = L - 1/2$ ou $L + 1/2$ et M_J varie de $-J$ à $+J$. La base $|J, M_J\rangle$ est la base des moments angulaires, elle nous permet donc d'imposer des occupations entières des orbitales $5f_{5/2}$ et $5f_{7/2}$. Le couplage spin-orbite induit la dégénérescence des orbitales $5f$ en $5f_{5/2}$ et $5f_{7/2}$ avec les orbitales $5f_{5/2}$ plus basses en énergies que les orbitales $5f_{7/2}$. Il existe six états $5/2$ et huit états $7/2$.

Matrice initiale	E - E_{min} (meV/UO ₂)
000011 (110000)	176
000101 (101000)	0
000110 (011000)	75
001001 (100100)	75
001010 (010100)	400
010001 (100010)	249
001100	836
010010	706
100001	491
Sans imposer de matrices	0

Tableau 5.1 – Stabilité du cristal d'UO₂ en fonction de la matrice d'occupation électronique diagonale imposée en début de calcul dans la base $|J, M_J\rangle$. L'énergie de l'état le plus bas est fixée à zéro.

Nous avons utilisé la méthode de contrôle des matrices d'occupation électronique afin d'imposer les occupations électroniques des orbitales $5f$ au début du calcul comme cela a été réalisé pour les calculs sans l'inclusion du CSO [60]. Nous avons seulement rempli deux orbi-

tales $5f_{5/2}$ et avons seulement considéré des matrices d'occupation diagonales, ce qui réduit le nombre de matrices différentes à quinze. Pour des raisons de symétries, nous pouvons même diminuer ce nombre de matrices différentes à neuf. Pour déterminer les occupations électroniques de plus basses énergies, nous avons imposé les matrices d'occupation électroniques des six états $5f_{5/2}$ dans la base $|J, M_J\rangle$ pendant les quinze premiers pas SCF (comme cela avait été fait pour l' UO_2 sans la prise en compte du couplage spin-orbite [44]). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5.1.

D'après le Tableau 5.1, on remarque que le premier état métastable est trouvé à 30 meV/ UO_2 au-dessus de l'état fondamental, ce qui induit une erreur non négligeable sur l'énergie totale, par exemple pour des calculs de défauts ponctuels avec une supercellule de 96 atomes (environ 2,4 eV). Nous remarquons que la matrice d'occupation électronique obtenue dans le calcul sans imposer de matrices d'occupation électronique initiale a convergé vers l'état fondamental du système.

Nous avons obtenu la matrice de l'état fondamental dans la base $|J, M_J\rangle$. Cependant, cette base n'est pas la même que celle qui a été utilisée pour les matrices d'occupation électronique sans l'inclusion du couplage spin-orbite. Afin de comparer les résultats avec et sans l'inclusion du couplage spin-orbite, il est nécessaire de présenter les matrices d'occupation électroniques obtenues avec la prise en compte du couplage spin-orbite dans la base des harmoniques sphériques réelles $|S_{LM}\rangle$. Dans la base $|S_{LM}\rangle$, nous présentons seulement les matrices spin-up et spin-down des occupations réelles afin de pouvoir comparer directement avec les matrices d'occupation électroniques obtenues sans la prise en compte du couplage spin-orbite.

Les matrices d'occupations électroniques de l'état fondamental dans les bases $|J, M_J\rangle$ et $|S_{LM}\rangle$ sont présentées ci-dessous.

Base $|S_{LM}\rangle$

$$\begin{pmatrix} & \text{Spin up} \\ \begin{pmatrix} \mathbf{0.481} & 0.000 & \mathbf{0.040} & 0.000 & 0.00000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & \mathbf{0.123} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ \mathbf{0.040} & 0.000 & \mathbf{0.459} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.041} & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.459} & 0.000 & -\mathbf{0.040} \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.029} & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & -\mathbf{0.040} & 0.000 & \mathbf{0.481} \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{c} \text{Spin down} \\ \left(\begin{array}{ccccccc} \mathbf{0.021} & 0.000 & \mathbf{0.004} & 0.000 & 0.00000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & \mathbf{0.092} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ \mathbf{0.004} & 0.000 & \mathbf{0.021} & 0.000 & 0.00000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.131} & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.021} & 0.000 & -\mathbf{0.004} \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.047} & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & -\mathbf{0.004} & 0.000 & \mathbf{0.021} \end{array} \right) \end{array}$$

Base $|J, M_J\rangle$

$$\begin{array}{cccccccc} 5f_{7/2} & 0,028 & 0,053 & 0,036 & 0,027 & 0,100 & 0,032 & 0,066 & 0,022 \\ 5f_{5/2} & 0,033 & 0,068 & 0,033 & 0,903 & 0,056 & 0,943 & & \end{array}$$

D'après les occupations électroniques calculées dans la base $|J, M_J\rangle$, les deux électrons sont bien placés sur deux orbitales $5f_{5/2}$ plus basses en énergie et les états $5f_{7/2}$ sont presque vides. En effet, on remarque que deux états $5f_{5/2}$ sont remplis avec chacun environ un électron, ce qui confirme que cette configuration est bien celle la plus stable pour le dioxyde d'uranium. Si l'on compare la matrice obtenue avec la prise en compte du couplage spin-orbite dans la base des harmoniques réelles avec celle obtenue sans la prise en compte du couplage spin-orbite (voir partie 3.3.2 du Chapitre 3), on remarque que la forme des matrices est la même mais que les éléments ne sont pas identiques, ce qui veut dire que la structure électronique de l' UO_2 est différente avec et sans la prise en compte du couplage spin-orbite. A l'aide de la matrice de l'état fondamental déterminée dans ce paragraphe, nous avons calculé les propriétés électroniques, structurales et élastiques de l' UO_2 avec l'inclusion du couplage spin-orbite.

5.2.3 Propriétés structurales et magnétiques d' UO_2

Nous présentons les paramètres de maille obtenus pour le cristal parfait d' UO_2 avec la prise en compte du couplage spin-orbite dans le Tableau 5.2. Nous comparons les résultats obtenus pour la matrice de l'état fondamental avec ceux des trois premiers états métastables.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	μ_B	E - E _{min} (meV/UO ₂)
État fondamental	5,54	5,54	5,56	1,72	0,00
1 ^{er} état métastable	5,53	5,53	5,57	1,68	0,30
2 ^{eme} état métastable	5,54	5,54	5,57	1,75	0,71
3 ^{eme} état métastable	5,54	5,54	5,56	1,80	0,99
Sans couplage spin-orbite	5,57	5,57	5,49	1,97	-
Expériences [15, 61, 62]	5,4731(4)	5,4731(4)	5,4731(4)	1,74(2) (Jahn-Teller/AFM)	-

Tableau 5.2 – Paramètres de maille et moment magnétique de spin par atome d'uranium obtenus avec le couplage spin-orbite pour l'état fondamental et les trois premiers états métastables.

On remarque d'après le Tableau 5.2 que tous les résultats obtenus avec la prise en compte du couplage spin-orbite sont proches et que les états métastables n'ont pas un effet important sur les valeurs du paramètre de maille et du moment magnétique de spin. De plus, nous trouvons toujours un rapport des paramètres de maille c/a d'environ 1,1 pour l'état fondamental et les états métastables alors que ce n'était pas le cas lorsque l'on n'incluait pas le couplage spin-orbite dans les calculs où le rapport c/a pouvait être inférieur ou supérieur à 1 selon l'état vers lequel le calcul convergeait.

5.2.4 Propriétés électroniques d'UO₂

Les densités d'états obtenues (DOS) avec et sans la prise en compte du couplage spin-orbite sont présentées dans la Figure 5.1.

On remarque quelques différences entre les DOS obtenues avec et sans le couplage spin-orbite. Tout d'abord, le pic des états U-5*f* sous le niveau de Fermi est dédoublé sans l'inclusion du CSO alors que l'on trouve un seul pic avec l'inclusion du CSO. Ensuite, on remarque que la DOS des états inoccupés est différente avec et sans la prise en compte du couplage spin-orbite et que celle obtenue avec la prise en compte du couplage spin-orbite se rapproche plus du spectre obtenu expérimentalement. Ces différences sont probablement dues à la levée de dégénérescence des orbitales 5*f* sans la prise en compte du couplage spin-orbite. Si l'on compare les densités d'états obtenues par calcul de structure électronique avec le spectre expérimental, on retrouve bien le gap du matériau dans les états U-5*f* de l'uranium, ce qui fait de l'UO₂ un isolant de Mott. On remarque un léger décalage des états O-2*p* dans les densités

d'états obtenues (de -2 eV à -6 eV) par rapport au spectre expérimental (de -3 eV à -8 eV). Les résultats de calcul sont cependant bien représentatif de la structure électronique de l' UO_2 .

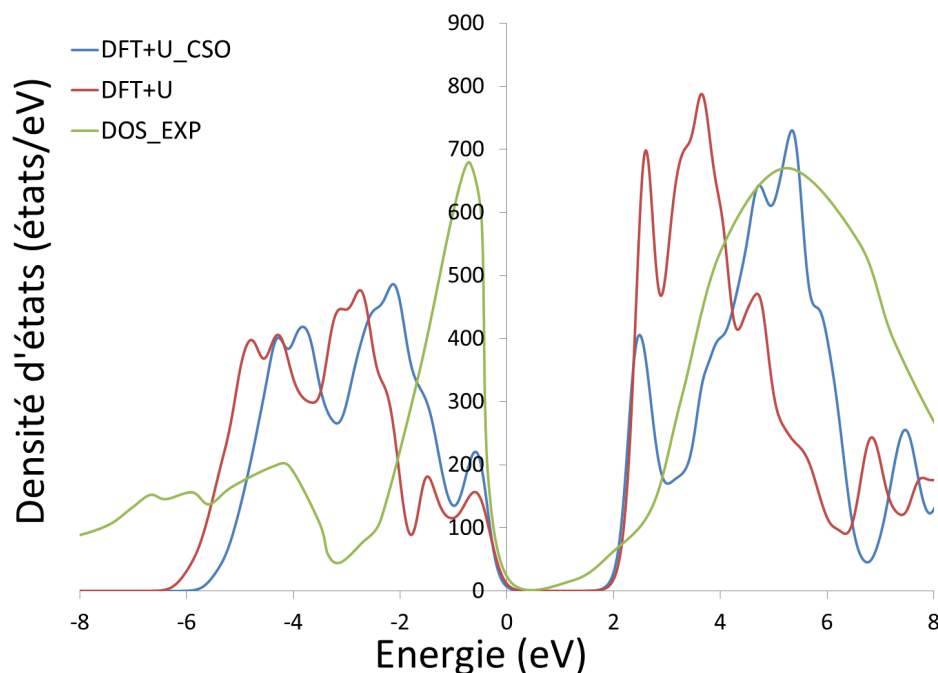


FIGURE 5.1 – Densité d'états du dioxyde d'uranium obtenue en DFT+ U avec l'inclusion du couplage spin-orbite (en bleu) et sans l'inclusion du couplage spin-orbite (en rouge). Le spectre expérimental est présenté en vert [28].

5.2.5 Propriétés élastiques d' UO_2

Pour finir l'étude sur les propriétés de l' UO_2 avec l'inclusion du couplage spin-orbite, nous avons calculé les propriétés élastiques de l' UO_2 avec le CSO (module de compressibilité et constantes élastiques C_{11} et C_{12}) et les avons comparé avec les résultats obtenus en DFT+ U sans le couplage spin-orbite (voir partie 3.3 du Chapitre 3). Ces résultats sont présentés dans le Tableau 5.3.

	B (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
DFT+ U (CSO)	193 (-6,8 %)	353 (-9,3 %)	113 (-5,0 %)	- (- %)
DFT+ U (Sans CSO)	194 (-6,3 %)	361 (-7,2 %)	110 (-7,6 %)	71 (+18,3 %)
Expériences [15, 37]	207(2)	$389 \pm 1,7$	$119 \pm 1,7$	$60 \pm 0,3$

Tableau 5.3 – Module de compressibilité et constantes élastiques obtenus en imposant la matrice d'occupation électronique de l'état fondamental avec et sans le couplage spin-orbite. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

D'après ce tableau, on remarque que l'inclusion du couplage spin-orbite n'a pas d'influence sur le module de compressibilité et les constantes élastiques. En effet, la différence est très faible entre les résultats obtenus avec et sans l'inclusion du CSO.

5.2.6 Conclusions et perspectives

L'influence du couplage spin-orbite sur les propriétés du cristal a été étudiée dans cette partie. Nous avons tout d'abord recherché la matrice d'occupation électronique de l'état fondamental du système. Cette matrice est ensuite imposée au début de tout calcul afin de forcer la convergence du système vers l'état fondamental. Nous avons observé quelques différences dans les densité d'états obtenues avec et sans la prise en compte du couplage spin-orbite. Ces différences doivent être dues à la levée de dégénérescence des orbitales $5f$. La DOS des états inoccupés obtenue avec la prise en compte du CSO correspond un peu mieux au spectre obtenu expérimentalement par rapport à celle sans la prise en compte du CSO. Les propriétés structurales et élastiques ne présentent pas de différence significative entre les résultats obtenus avec et sans la prise en compte du couplage spin-orbite.

Le calcul de l'énergie de cohésion, de formation des défauts ponctuels et d'incorporation de produits de fission dans le dioxyde d'uranium à l'aide du couplage spin-orbite est une des perspectives de cette thèse pour vérifier l'influence du couplage spin-orbite sur les propriétés énergétiques de l' UO_2 .

5.3 Influence des interactions de van der Waals pour l'étude des gaz de fission dans le combustible nucléaire UO_2

5.3.1 Introduction

Les fonctionnelles standard d'échange-corrélation de la DFT (LDA, GGA, etc), en raison de leur caractère local ou semi-local ne peuvent pas décrire les interactions à longue portée de type van der Waals (voir partie 2.4.4 du Chapitre 2). La qualité de la description par ces fonctionnelles des interactions entre gaz rares et atomes à couches électroniques incomplètes, formant par exemple les solides, est quant à elle mal connue. Peu d'études ont été réalisées sur le sujet. Bertolus *et al.* [203] ont comparé différents types de fonctionnelles disponibles couramment dans les codes de solide (LDA, GGA, méta-GGA, hybrides) avec des corrections de dispersion empiriques sur deux types de petites molécules contenant des gaz rares :

- Les composés avec gaz rares insérés : c'est-à-dire que le gaz rare est situé entre deux atomes à courtes distances.

- Les composés où le gaz rare est associé : c'est-à-dire à la périphérie d'une petite molécule *a priori* à couche électronique complète.

Ces deux types de composés sont différenciés par les différents types de liaisons formées : liaison chimique avec partage de densité dans les premiers et liaison à longue portée de type dispersive dans les seconds.

Les résultats de l'étude de Bertolus *et al.* [203] ont montré que les fonctionnelles GGA incluant un terme empirique de dispersion décrivent correctement le comportement des gaz rares lorsqu'ils ont, avec leurs voisins à couche électronique incomplète, des interactions plutôt fortes impliquant un partage de densité électronique. Dans ce cas, les fonctionnelles hybrides améliorent encore la description. En revanche, les résultats des fonctionnelles testées sont moins bons sur les liaisons de type dispersives formées dans les composés d'association. Aucune fonctionnelle ne donne des résultats satisfaisants pour tous les composés. Les fonctionnelles GGA et certaines hybrides permettent cependant d'obtenir des géométries correctes, même si tous les isomères ne sont pas trouvés stables. L'addition d'un terme dispersif empirique améliore les énergies pour les isomères obtenus. Un résultat intéressant pour notre étude est que la nature de la liaison est plus importante que celle du gaz rare proprement dit et que l'analyse de la densité électronique et des transferts de charge calculés en DFT standard permet de savoir *a priori* quelle précision peut être atteinte en l'absence de référence.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'incorporation dans l' UO_2 de trois gaz rares : krypton, xénon et hélium. Nous avons donc évalué l'influence du caractère local des fonctionnelles standard d'échange-corrélation sur les résultats obtenus et cherché à déterminer si l'application des fonctionnelles vdW-DF décrites dans la partie 2.4.4 du Chapitre 2 améliore les résultats. Le code de calcul VASP a été utilisé.

5.3.2 Cartes de densité électroniques

Nous avons dans un premier temps calculé la densité électronique au voisinage du gaz rare pour estimer le partage de densité entre celui-ci et les atomes du réseau. Les Figures 5.2 à 5.5 représentent la densité électronique pour des coupes du cristal suivant le plan $\langle 100 \rangle$ pour le xénon et le krypton en site interstitiel, lacune d'uranium, lacune d'oxygène et défaut de Schottky. En jaune sont représentées les fortes densités et en bleu les faibles (proche de zéro). Les couleurs négatives (violet) représentent le noyau atomique. Les types d'atomes sont indiqués en blanc sur chaque carte de densité.

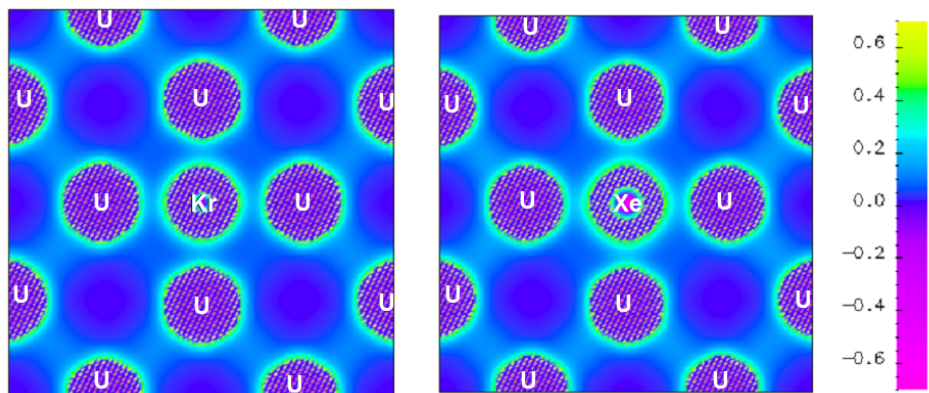


FIGURE 5.2 – Atome de krypton (à gauche) et de xénon (à droite) incorporés en site interstitiel suivant le plan $\langle 100 \rangle$.

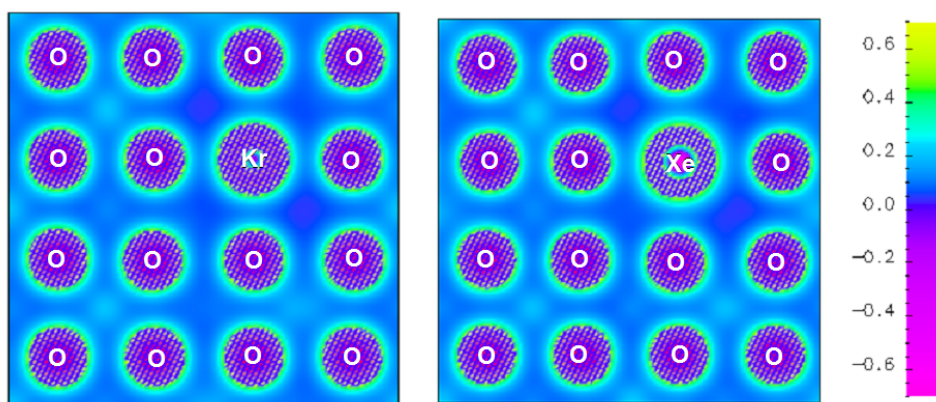


FIGURE 5.3 – Atome de krypton (à gauche) et de xénon (à droite) incorporés dans une lacune d'oxygène suivant le plan $\langle 100 \rangle$.

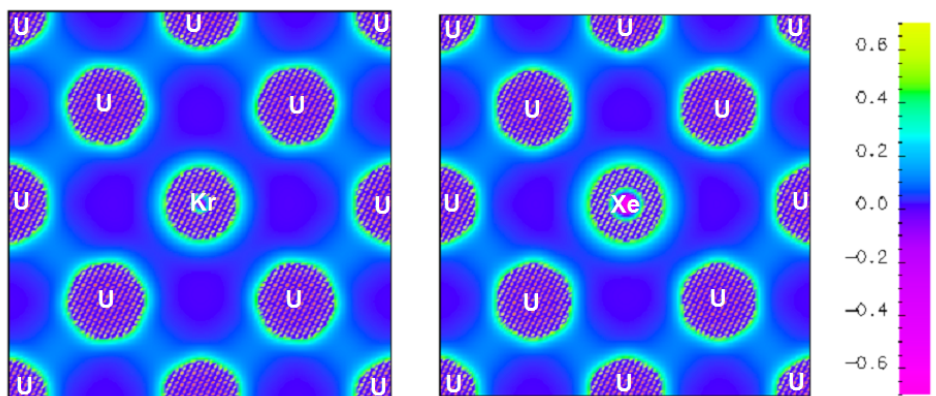


FIGURE 5.4 – Atome de krypton (à gauche) et de xénon (à droite) incorporés dans une lacune d'uranium suivant le plan $\langle 100 \rangle$.

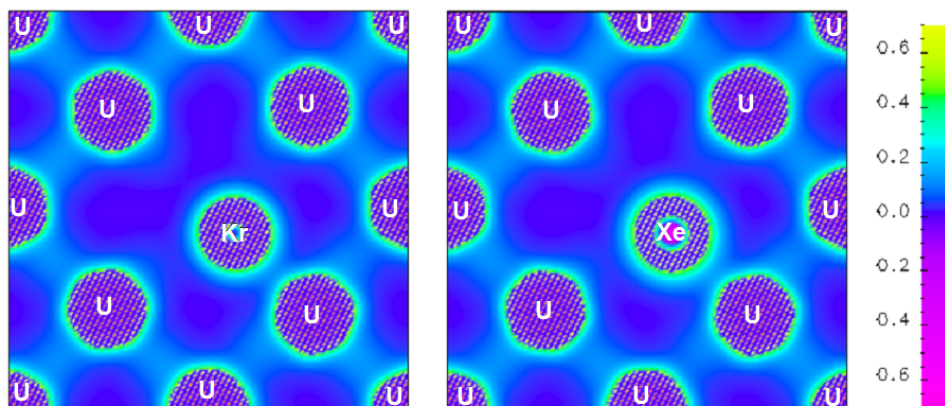


FIGURE 5.5 – Atome de krypton (à gauche) et de xénon (à droite) incorporés dans un défaut de Schottky suivant le plan $\langle 100 \rangle$.

On voit sur la Figure 5.2 qu'il existe une densité non nulle (bleu clair) entre l'atome de krypton (ou xénon) et les atomes d'uranium proches ce qui veut dire qu'il existe un partage de densité lorsque le krypton (ou xénon) est inséré en site interstitiel. Ce partage est plus prononcé pour l'atome de xénon en raison de la plus grande taille de son nuage électronique. Dans le cas de l'incorporation dans la lacune d'oxygène (Figure 5.3), il existe toujours un partage de densité électronique entre l'atome de gaz rare et les atomes voisins du réseau mais plus faible que pour l'interstitiel. Pour l'incorporation dans la lacune d'uranium (Figure 5.4), le gaz rare se localise au centre de la lacune d'uranium et le réseau n'est pas beaucoup perturbé par celui-ci. On n'observe pratiquement pas de partage de densité entre l'atome inséré et les atomes voisins du réseau. Enfin, le défaut de Schottky (Figure 5.5) est un gros défaut et on remarque que le gaz rare ne se place pas au milieu de ce défaut mais proche d'un des atomes d'uranium voisins. Il semblerait y avoir un faible partage de densité entre l'atome de gaz rare et cet atome d'uranium mais ce partage de densité est très faible et la densité est nulle partout ailleurs autour de l'atome de gaz rare.

D'après les résultats sur les petites molécules, la DFT+ U devrait donner des résultats satisfaisants pour les énergies d'incorporation de gaz rares dans l' UO_2 en site interstitiel et dans la lacune d'oxygène. Pour les défauts lacunaires uranium et les défauts de Schottky, les résultats devraient être moins satisfaisants en raison de la taille de ces lacunes. Ceci pose *a priori* un problème pour la comparaison des énergies d'incorporation entre les différents défauts.

5.3.3 Fonctionnelles testées sur l' UO_2 et paramètres de calculs

D'après les cartes de densité analysées dans la partie précédente, des problèmes sont probables sur les énergies obtenues en GGA+ U . Comme décrit dans le Chapitre 2, des fonc-

tionnelles permettant la prise en compte des corrélations non locales sont incluses dans le code VASP. Ces fonctionnelles n'ont pas été étudiées dans l'article de Bertolus *et al.* [203].

Nous avons utilisé deux fonctionnelles permettant de mieux prendre en compte les interactions de van der Waals : la vdW-GGA-RE [10] et la vdW-GGA-OR [12, 204] qui a une fonctionnelle d'échange optimisée comme présenté dans la partie 2.4.4 du Chapitre 2. L'énergie d'échange-corrélation est calculée de la manière suivante :

$$E_{xc} = E_x^{DFT} + E_c^{DFT} + E_c^{nl} \quad (5.1)$$

où E_x^{DFT} est l'énergie d'échange standard, E_c^{DFT} est l'énergie de corrélation standard (locale) et E_c^{nl} est le terme d'énergie non local qui prend en compte les effets de corrélations électroniques non locales.

Le type de fonctionnelle et l'abréviation utilisés dans les parties suivantes sont présentés dans le Tableau 5.4. Les fonctionnelles standard optPBE et revPBE sont appelées GGA-OR et GGA-RE dans les parties suivantes. Les fonctionnelles de Klimes *et al.* [12, 204] et de Dion *et al.* [10] sont appelées respectivement vdW-DF-OR et vdW-DF-RE dans les parties suivantes.

Nom de la fonctionnelle	vdW-DF optPBE	vdW-DF revPBE
Abréviation utilisée	vdW-GGA-OR	vdW-GGA-RE
E_x^{DFT}	GGA-optPBE	GGA-revPBE
E_c^{DFT}	LDA	LDA

Tableau 5.4 – Informations sur les fonctionnelles de van der Waals utilisées dans cette étude : nom de la fonctionnelle, abréviation utilisée, fonctionnelle utilisée pour calculer l'énergie d'échange E_x^{GGA} et fonctionnelle utilisée pour calculer l'énergie de corrélation E_c^{GGA} .

Nous avons testé les fonctionnelles vdW-DF sur le cristal parfait d'UO₂, sur les défauts ponctuels et sur l'incorporation de gaz rares dans ces défauts.

Nous avons initié en parallèle des tests de ces fonctionnelles sur les dimères de gaz rares et les petites molécules contenant des gaz rares dans les mêmes conditions que celles de l'article de Bertolus *et al.* [203]. Ces calculs ont été effectués dans le cadre d'un stage de master encadré par V. Brenner (DSM/IRAMIS, CEA Saclay) [263]. La comparaison des résultats des fonctionnelles vdW-DF avec les résultats de calculs post-Hartree-Fock effectués pendant le stage montrent une amélioration systématique de la description des dimères de gaz rares et des molécules contenant des gaz rares pour le Kr, le Xe et pour l'He. Pour ce dernier élément, la description du dimère est encore délicate et l'erreur sur l'énergie demeure importante alors que les erreurs sur les énergies des composés obtenues avec les fonctionnelles non locales

atteignent la même précision que pour les deux autres gaz rares. Il est également important de porter une attention particulière aux fonctionnelles d'échange et de corrélation utilisées pour obtenir des résultats précis.

Les paramètres utilisés pour les calculs sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie 3.2 du Chapitre 3. Les calculs ont été réalisés avec la méthode DFT+ U et avec des supercellules de 96 atomes.

Nous avons effectué pratiquement uniquement des calculs d'énergie au volume et à la géométrie GGA-PBE. Seuls les résultats de la partie 5.3.7 ont été obtenus après relaxation totale de la structure pour montrer l'influence de la corrélation non locale sur les énergies.

5.3.4 Propriétés du cristal

5.3.4.1 Structure électronique

Nous avons tout d'abord tracé les densités d'états électroniques du cristal d' UO_2 obtenues avec les fonctionnelles GGA-OR et vdW-GGA-OR et comparé avec les résultats de GGA-PBE sur la Figure 5.6. Les gaps sont donnés dans le Tableau 5.5. Nous ne présentons pas la densité d'états obtenue avec les fonctionnelles GGA-RE et vdW-GGA-RE car les résultats sont très similaires.

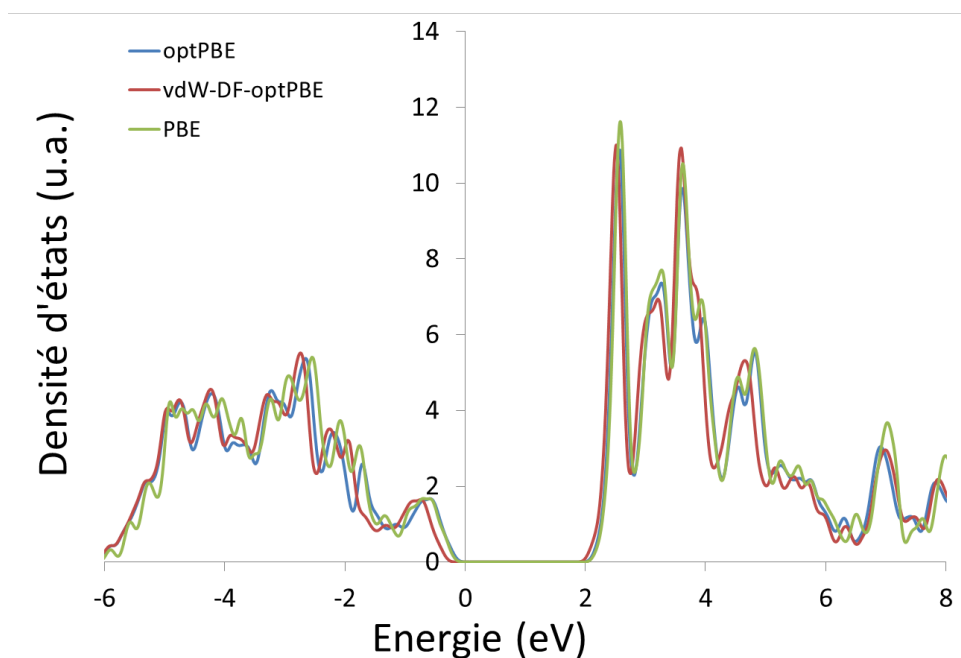


FIGURE 5.6 – Densité d'états obtenues avec les fonctionnelles GGA-PBE (vert), GGA-OR (bleu) et vdW-GGA-OR (rouge) pour la structure relaxée avec la prise en compte des symétries du système.

	GGA-PBE	GGA-OR	GGA-RE	vdW- GGA-OR	vdW- GGA-RE	Expériences
Gap (eV)	2,40 (+14,3%)	2,50 (+16,8%)	2,57 (+20,1%)	2,57 (+20,1%)	2,63 (+22,9%)	2,14 [31]

Tableau 5.5 – gap du dioxyde d'uranium calculé avec différentes fonctionnelles (GGA-PBE, GGA-OR, GGA-RE, vdW-GGA-OR, GvdW-GGA-RE) et comparé aux résultats expérimentaux. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

On n'observe pas des grandes différences entre la densité d'états GGA-OR et la densité d'états vdW-GGA-OR, on remarque seulement une très légère augmentation du gap du matériau. Ceci veut dire que les fonctionnelles de van der Waals ont une influence négligeable sur la structure électronique de l' UO_2 .

5.3.4.2 Propriétés structurales

Les paramètres de maille obtenus pour l' UO_2 avec les différentes fonctionnelles sont présentés dans le Tableau 5.6.

	GGA-PBE	GGA-OR	GGA-RE	vdW- GGA-OR	vdW- GGA-RE	Expériences
a = b (Å)	5,57 (+1,8%)	5,55 (+1,5%)	5,60 (+2,4%)	5,58 (+2,0%)	5,63 (+2,9%)	5,47 [15]
c (Å)	5,49 (+0,4%)	5,48 (+0,2%)	5,52 (+0,9%)	5,51 (+0,7%)	5,55 (+1,5%)	5,47 [15]

Tableau 5.6 – Propriétés structurales du dioxyde d'uranium calculées avec différentes fonctionnelles (GGA-PBE, GGA-OR, GGA-RE, vdW-GGA-OR, GvdW-GGA-RE) et comparées aux résultats expérimentaux. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

On observe une légère augmentation des paramètres de maille lorsque les fonctionnelles de van der Waals sont utilisées par rapport aux calculs GGA-PBE. Les résultats semblent s'éloigner des résultats expérimentaux mais la différence est cependant très faible.

5.3.4.3 Énergie de cohésion et enthalpie de formation

Dans cette partie, nous avons comparé les énergies de cohésion et les enthalpies de formation du cristal d' UO_2 entre les fonctionnelles standard et les fonctionnelles non locales. Ces

résultats ont été obtenus à partir des expressions données dans la partie 2.10.5 du Chapitre 2. Les résultats obtenus après relaxation complète de la structure sont présentés dans le Tableau 5.7.

en eV	GGA-PBE	GGA-OR	GGA-RE	vdW- GGA-OR	vdW- GGA-RE	Expériences [20, 242]
$\mu_U^{Uat.}$	-5,09	-4,89	-5,46	-1,84	-2,41	-
$\mu_O^{Oat.}$	-1,91	-1,83	-2,38	-1,30	-1,85	-
$\mu_U^{Umet.}$	-9,10	-9,00	-9,08	-7,33	-7,41	-
$\mu_O^{O_2}$	-4,94	-4,88	-5,23	-4,25	-4,61	-
$\mu_{UO_2}^{bulk}$	-29,51	-29,04	-29,51	-27,06	-27,55	-
Energie de cohésion (eV)	20,60 (-7,62%)	20,50 (-8,07%)	19,30 (-13,45%)	22,62 (-1,43%)	21,43 (-3,90%)	22,3
Enthalpie de formation (eV)	-10,54 (-6,23 %)	-10,28 (-8,54 %)	-9,95 (-11,48 %)	-11,23 (-0,09 %)	-10,92 (-2,85 %)	-11,24

Tableau 5.7 – Énergies de cohésion et enthalpies de formation du dioxyde d'uranium calculées avec différentes fonctionnelles (GGA-PBE, GGA-OR, GGA-RE, vdW-GGA-OR, vdW-GGA-RE) et comparées au résultat expérimental.

On remarque que les différents termes des potentiels chimiques sont très variables (énergies totales des différents systèmes) mais qu'au final les valeurs de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation sont dans une gamme assez étroite. On observe une augmentation de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation entre le calcul avec et sans les fonctionnelles de van der Waals d'environ 2 eV. Les résultats obtenus avec les fonctionnelles de van der Waals, et plus particulièrement les résultats obtenus avec la fonctionnelle vdW-GGA-OR, sont beaucoup plus proches des résultats expérimentaux. Ceci est probablement dû au fait que dans les solides ioniques, les interactions quadripolaires non locales ne sont pas bien prises en compte en GGA standard. Cette augmentation de l'énergie de cohésion avec la fonctionnelle de van der Waals a également été observée sur d'autres cristaux ioniques comme TiO_2 [264], NaCl et MgO [211].

5.3.4.4 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques ont aussi été calculées avec relaxation complète de la structure. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.8.

	GGA-PBE	GGA-OR	GGA-RE	vdW- GGA-OR	vdW- GGA-RE	Expériences
Module de compres- sibilité (GPa)	194 (-7,2%)	198 (-5,3%)	187 (-10,5%)	195 (-6,7%)	184 (-12,0%)	209 [15]
$C_{11}(GPa)$	361 (-7,2%)	355 (-8,7%)	354 (-9,0%)	364 (-6,4%)	352 (-9,5%)	389 [15]
$C_{12}(GPa)$	110 (-7,6%)	119 (0%)	104 (-12,6%)	110 (-7,6%)	101 (-15,1%)	119 [15]
$C_{44}(GPa)$	71 (+18,3%)	-	-	-	-	60 [15]

Tableau 5.8 – Propriétés élastiques du dioxyde d'uranium calculées avec différentes fonctionnelles (GGA-PBE, GGA-OR, GGA-RE, vdW-GGA-OR, GvdW-GGA-RE) et comparées aux résultats expérimentaux. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

On constate une légère différence entre la fonctionnelle vdW-GGA-OR et vdW-GGA-RE. En effet, la fonctionnelle vdW-GGA-RE détériore faiblement la description du module de compressibilité et des constantes élastiques par rapport à la fonctionnelle GGA-PBE alors que la fonctionnelle vdW-GGA-OR améliore la description des propriétés élastiques.

5.3.5 Défauts ponctuels

Avant de modéliser l'incorporation des gaz rares dans les défauts ponctuels, il est important de connaître l'influence des fonctionnelles de van der Waals sur la modélisation des défauts ponctuels et en particulier sur les énergies de formation de ces défauts. Pour connaître cette différence, les énergies de formation des défauts lacunaires neutres (oxygène et uranium) et des défauts de Schottky ont été calculées avec et sans les fonctionnelles de van der Waals. Comme les domaines de potentiels chimiques pour lesquels UO_2 est stable n'ont pas pu être obtenus pour les fonctionnelles vdW lors de cette thèse, $U-\alpha$ est pris comme référence pour les défauts uranium et la molécule d' O_2 est prise comme référence pour les défauts oxygène.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.9. Les contributions des fonctionnelles de van der Waals sur l'énergie de formation du défaut ponctuel sont présentées dans le Tableau 5.10.

Énergie de formation (en eV)	LDA	GGA-PBE	GGA-OR	GGA-RE	vdW-GGA-OR	vdW-GGA-RE
Lacune O	6,59	5,37	5,33	4,93	5,71	5,32
Lacune U	9,79	9,82	9,47	9,67	10,80	11,01
BSD1	4,51	3,25	3,22	2,77	4,01	3,58
BSD2	4,10	2,48	2,49	1,93	3,33	2,79
BSD3	4,02	2,60	2,58	2,09	3,43	2,96

Tableau 5.9 – Énergie de formation des défauts ponctuels neutres dans le dioxyde d'uranium obtenues avec les fonctionnelles GGA-PBE, GGA-OR, GGA-RE, vdW-GGA-OR et vdW-GGA-RE. U- α est pris comme référence pour les défauts uranium et la molécule d'O₂ est prise comme référence pour les défauts oxygènes.

(en eV)	Contribution non locale (GGA-OR)	Contribution non locale (GGA-RE)
Lacune O	+0,38 (+7 %)	+0,39 (+8 %)
Lacune U	+1,33 (+14 %)	+1,35 (+14 %)
BSD1	+0,79 (+24 %)	+0,81 (+29 %)
BSD2	+0,84 (+34 %)	+0,86 (+45 %)
BSD3	+0,85 (+33%)	+0,88 (+42 %)

Tableau 5.10 – Contribution non locale sur les énergies de formation de défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium (en eV et en %). La contribution non locale correspond à la différence d'énergie entre la fonctionnelle GGA-OR (GGA-RE) et la fonctionnelle vdW-GGA-OR (vdW-GGA-RE)

On voit dans les Tableaux 5.9 et 5.10 que la contribution non locale sur les énergies de formation de défauts ponctuels est relativement importante (augmentation des énergies de formation de 7 % à 45 % suivant le défaut). La contribution des fonctionnelles de van der Waals sur les énergies de formation des défauts augmente de façon croissante lorsque la taille du défaut augmente, les différences étant les plus petites pour la lacune d'oxygène et les plus grandes pour les défauts de Schottky. De plus, plus le défaut est grand et plus la

contribution non locale est importante. Ceci est cohérent avec la mauvaise description des interactions de van der Waals en GGA standard mais nous ne nous attendions cependant pas à des contributions non locales aussi élevées pour les énergies de formation des défauts ponctuels. Cela est probablement dû au caractère très ionique du matériau. Enfin, on remarque que les deux fonctionnelles de van der Waals se comportent de façon identique. Les calculs suivants ont donc seulement été réalisés avec la GGA-OR-vdW car elle donne des meilleurs résultats sur le cristal d'UO₂.

5.3.6 Énergies d'incorporation à la géométrie PBE

Nous montrons dans cette partie les résultats obtenus sur les énergies d'incorporation de différents gaz rares étudiés dans plusieurs défauts existants de l'UO₂. Nous présentons ces résultats dans les Tableaux 5.11, 5.12 et 5.13.

Hélium	GGA-OR	vdW-GGA-OR	Contribution non locale (en eV)
Interstitiel	0,61	0,65	+0,04 (+7 %)
Lacune O	1,23	1,23	0,00 (0%)
Lacune U	0,47	0,16	-0,31 (-66 %)
BSD1	0,09	-0,07	-0,16 (-186 %)
BSD2	0,19	0,01	-0,18 (-96 %)
BSD3	0,17	-0,05	-0,22 (-128 %)

Tableau 5.11 – Énergies d'incorporation (en eV) et contribution non locale sur les énergies d'incorporation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium (en eV et en %).

Krypton	GGA-OR	vdW-GGA-OR	Contribution non locale (en eV)
Interstitiel	6,51	6,30	-0,21 (-3 %)
Lacune O	5,44	5,96	+0,52 (+10 %)
Lacune U	2,93	2,06	-0,87 (-30 %)
BSD1	0,78	0,01	-0,77 (-99 %)
BSD2	1,38	0,58	-0,80 (-58 %)
BSD3	1,68	0,86	-0,82 (-49 %)

Tableau 5.12 – Énergies d'incorporation (en eV) et contribution non locale sur les énergies d'incorporation du krypton dans le dioxyde d'uranium (en eV et en %).

Xénon	GGA-OR	vdW-GGA-OR	Contribution non locale (en eV)
Interstitiel	9,32	9,26	-0,06 (-1 %)
Lacune O	6,83	7,58	+0,75 (+11 %)
Lacune U	4,53	3,63	-0,90 (-20 %)
BSD1	1,26	0,45	-0,81 (-94 %)
BSD2	1,94	1,03	-0,91 (-47 %)
BSD3	2,54	1,68	-0,86 (-34 %)

Tableau 5.13 – Énergies d'incorporation (en eV) et contribution non locale sur les énergies d'incorporation du xénon dans le dioxyde d'uranium (en eV et en %).

La contribution non locale sur l'incorporation en site interstitiel pour l'hélium, le krypton et le xénon est respectivement de 7 %, 3 % et 1 %. De plus, la contribution non locale sur l'incorporation du krypton en site lacunaire oxygène, lacunaire uranium et BSD2 est respectivement de 10 %, 30 % et 58 %. On observe donc que plus le défaut est grand et plus le gaz rare est petit plus la contribution des fonctionnelles de van der Waals sur l'énergie d'incorporation est grande, comme cela a été trouvé pour les défauts. Ceci est cohérent avec les cartes de densité calculées puisque pour les grands défauts et pour l'hélium, le partage de densité observé entre le gaz rare et les atomes du réseau est pratiquement nul et que les interactions sont principalement non locales. Les différences relatives d'énergies d'incorporation entre les fonctionnelles de van der Waals et les fonctionnelles standard sont très importantes avec par exemple plus de 100 % pour l'hélium incorporé dans un défaut de Schottky.

5.3.7 Influence de la relaxation de géométrie en vdW-DF sur la structure et les énergies d'incorporation

Pour finir, nous avons étudié l'influence de la corrélation non locale sur la relaxation de la géométrie pour l'incorporation de produits de fission. Nous avons seulement utilisé la fonctionnelle vdW-GGA-OR pour effectuer ces calculs. Dans les Tableaux 5.14, 5.15 et 5.16 sont présentés les énergies d'incorporation obtenues avec les fonctionnelles GGA-OR et vdW-GGA-OR et la contribution non locale.

Hélium	GGA-OR (ss relax.)	GGA-OR (avec relax.)	vdW-GGA-OR (ss relax.)	vdW-GGA-OR (avec relax.)
Interstitiel	0,59	0,61	0,47	0,65
Lacune U	0,48	0,47	0,16	0,16
BSD2	0,19	0,17	0,01	-0,05

Tableau 5.14 – Énergies d'incorporation (en eV) de l'hélium dans le dioxyde d'uranium avec (avec relax.) et sans (ss relax.) relaxation de la structure pour les fonctionnelles GGA-OR et vdW-GGA-OR.

Krypton	GGA-OR (ss relax.)	GGA-OR (avec relax.)	vdW-GGA-OR (ss relax.)	vdW-GGA-OR (avec relax.)
Interstitiel	6,49	6,51	6,31	6,30
Lacune U	2,94	2,93	2,05	2,06
BSD2	1,39	1,38	0,59	0,58

Tableau 5.15 – Énergies d'incorporation (en eV) du krypton dans le dioxyde d'uranium avec (avec relax.) et sans (ss relax.) relaxation de la structure pour les fonctionnelles GGA-OR et vdW-GGA-OR.

Xénon	GGA-OR (ss relax.)	GGA-OR(avec relax.)	vdW-GGA-OR (ss relax.)	vdW-GGA-OR(avec relax.)
Interstitiel	9,29	9,32	9,28	9,26
Lacune U	4,53	4,53	3,62	3,63
BSD2	1,95	1,94	1,04	1,03

Tableau 5.16 – Énergies d'incorporation (en eV) du xénon dans le dioxyde d'uranium avec (avec relax.) et sans (ss relax.) relaxation de la structure pour les fonctionnelles GGA-OR et vdW-GGA-OR.

Les énergies obtenues en relaxant totalement la structure sont très similaires à ceux sans relaxation, ce qui veut dire que la contribution non locale a une influence minime sur la géométrie autour des impuretés après relaxation, comme vu sur les petites molécules d'insertion. Les conclusions des paragraphes précédents sont valides. On peut donc optimiser les géométries des défauts obtenues en GGA+ U et faire uniquement un calcul d'énergie avec la fonctionnelle

5.3.8 Conclusions sur les résultats obtenus avec la fonctionnelle vdW-DF

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence des fonctionnelles de van der Waals sur les propriétés du cristal d' UO_2 ainsi que sur les énergies de formation de défauts ponctuels et d'insertion de gaz rares. En ce qui concerne le cristal, aucune différence majeure n'a été observée sur la densité d'états électronique et le paramètre de maille entre les fonctionnelles prenant en compte les corrélations non locales et les fonctionnelles standard. Nous avons cependant observé une amélioration de la description de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation de l' UO_2 lorsque les fonctionnelles de van der Waals sont utilisées. De plus, la fonctionnelle vdW-GGA-OR améliore la description des propriétés élastiques par rapport à la fonctionnelle GGA-PBE. La fonctionnelle vdW-GGA-OR semble mieux décrire en général les propriétés du cristal d' UO_2 que la fonctionnelle vdW-GGA-RE, il est donc préférable d'utiliser cette fonctionnelle.

Nous avons observé une influence forte de la contribution non locale sur les énergies de formation de défaut ponctuels, celle-ci augmentant lorsque la taille du défaut augmente. Même si l'importance des interactions non locales dans les liaisons ioniques était connue, la forte influence de la contribution non locale sur l'énergie des défauts est surprenante. En ce qui concerne l'incorporation des gaz rares, l'influence de la contribution non locale est encore plus importante surtout pour l'hélium dans les gros défauts, comme vu sur les petites molécules.

Il est donc important de prendre en compte ces corrélations non locales d'autant que le surcoût est assez faible puisque seule l'énergie doit être recalculée avec une fonctionnelle vdW-DF après optimisation de la géométrie avec la fonctionnelle GGA-PBE. Cela est une piste de progrès importante pour les études futures.

5.4 La méthode DFT+DMFT

5.4.1 Introduction

La méthode DFT+DMFT (DFT associée à la théorie de champ moyen dynamique - "Dynamical Mean Field Theory" [265]) permet d'obtenir une description plus précise des matériaux fortement corrélés. Cette méthode, récemment implémentée dans le code ABINIT [9], prend en compte les corrélations dynamiques et résout le problème de la convergence vers les états métastables. Cette méthode permet également de modéliser le caractère paramagnétique des matériaux (ce qui est le cas d' UO_2 au-dessus de 30 K) en incluant les fluctuations dynamiques

de spin propres au magnétisme de Curie, au contraire de la DFT standard et de la DFT+ U qui doivent avoir recours à l'artifice de supercellules et d'un magnétisme gelé.

Comme nous l'avons présenté dans la partie 2.5 du Chapitre 2, la différence principale de la méthode DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I par rapport à la méthode DFT+ U est la prise en compte des corrélations dynamiques. Nous présentons dans les paragraphes suivants l'apport de la prise en compte des corrélations dynamiques avec la méthode DFT+DMFT dans la description du dioxyde d'uranium. Les résultats obtenus sur les propriétés du cristal de dioxyde d'uranium avec la méthode DFT+DMFT sont présentés, en insistant sur la comparaison avec les résultats DFT+ U obtenus dans la partie 3.3 du Chapitre 3 et les résultats de la littérature [44, 186]. De plus, une étude a été menée sur la transition de phase de l' UO_2 à haute pression avec les méthodes DFT standard, DFT+ U et DFT+DMFT. Les résultats entre les différentes méthodes ont été comparés entre eux et avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

5.4.2 Paramètres de calcul

Les calculs ont été réalisés avec des mailles de 3 ou 6 atomes, dépendant du calcul réalisé. Les paramètres de calcul utilisés sont les mêmes que ceux utilisés dans le Chapitre 3. Pour le calcul de DFT standard, nous avons fixé la valeur de l'énergie Coulombienne U à zéro.

Les calculs de DFT+DMFT ont été réalisés dans l'approximation Hubbard I avec la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [215, 230] tel qu'implementé dans le code de calcul ABINIT. L'approximation du gradient généralisé (GGA) comme paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [181] est utilisée pour décrire les interactions d'échange-corrélation. L'interaction écrantée U est prise égale à $U_{eff} = U - J = 4,0$ eV ($U = 4,0$ eV et $J = 0,0$ eV) avec la méthode de Dudarev [43]. Dans les calculs de DFT+DMFT nous considérons les états antiferromagnétique et paramagnétique. Comme pour la méthode DFT+ U , nous avons considéré la polarisation de spin avec un ordre 1 \vec{k} pour l'état antiferromagnétique. Nous avons utilisé une supercellule de 6 atomes avec une grille de points k Monkhorst-Pack [214] de 8x8x8 et une énergie de coupure de 700 eV en accord avec nos tests de convergence de l'Annexe A. Nous avons utilisé un nombre de fréquences de 100 en accord avec nos tests de convergence de l'Annexe B. Un lissage Gaussien de 0,024 eV correspondant à une température électronique fictive de 273K est utilisé pour tous les calculs. Nous nous sommes assurés que l'énergie totale du système est convergée à moins de 0,1 meV/atome.

5.4.3 Cristal d'UO₂

A notre connaissance il n'existe qu'une étude antérieure sur le cristal parfait de l'UO₂ avec la méthode DFT+DMFT [51] mais qui est très peu détaillée. Nous avons donc entrepris une étude afin de déterminer précisément l'apport de la DFT+DMFT pour la modélisation de l'UO₂ et de comparer les résultats obtenus avec ceux des méthodes de calcul statiques hybrides et DFT+ U . La DFT+DMFT est une des méthodes les plus précises qui existe actuellement pour modéliser les composés à fortes corrélations électroniques. L'objectif de cette étude est de comparer la méthode DFT+DMFT à la méthode DFT+ U afin de savoir si la prise en compte des corrélations dynamiques joue un rôle important sur la description de l'UO₂. Nous présentons dans cette partie les propriétés structurales et élastiques de l'UO₂ en DFT+DMFT dans trois configurations magnétiques : paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) obtenues en négligeant le couplage spin-orbite (CSO).

5.4.3.1 Choix de la valeur de l'interaction Coulombienne U

Avant de commencer cette étude, il est nécessaire de déterminer la valeur de l'interaction Coulombienne " U " à utiliser car nous ne connaissons pas cette valeur en DFT+DMFT. En effet, il est probable que la valeur du paramètre U à utiliser dans les calculs de DFT+DMFT ne soit pas exactement la même que celle utilisée en DFT+ U car le formalisme de ces deux méthodes est différent. Cependant, cette valeur devrait être très proche de celle utilisée en DFT+ U .

Paramagnétique (Sans CSO)	$U_{eff} = 3$ eV	$U_{eff} = 4$ eV	$U_{eff} = 5$ eV	Expériences
Parametre de maille (Å)	5,480 (+0,2 %)	5,485 (+0,3 %)	5,490 (+0,4 %)	5,47(4) [15]
Module de compressibilité (GPa)	195,0 (-5,8 %)	195,5 (-5,6 %)	196,0 (-5,3 %)	207(2) [37]
Gap (eV)	1,4 (-33,3 %)	2,1 (0 %)	2,8 (+33,3 %)	2,1 \pm 0,3 [28]

Tableau 5.17 – Propriétés du cristal d'UO₂ pour différentes valeurs de l'interaction Coulombienne « U » avec la méthode DFT+DMFT. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

Il existe plusieurs méthodes pour calculer la valeur d'interaction Coulombienne explicitement [16, 199, 200, 266] et elles ont été récemment mises en œuvre pour UO_2 [201]. Dans notre étude, nous n'avons pas choisi d'utiliser une de ces méthodes pour déterminer l'interaction Coulombienne U . Nous avons décidé d'ajuster la valeur du paramètre U de façon semi-empirique, c'est-à-dire en choisissant la valeur de l'interaction Coulombienne qui représente le mieux les propriétés expérimentales. Les résultats obtenus pour les propriétés cristallographiques, électroniques et élastiques du dioxyde d'uranium avec plusieurs valeurs de U sont présentés dans le Tableau 5.17.

On voit dans le Tableau 5.17 que le paramètre de maille et le module de compressibilité varient très peu en fonction de l' U_{eff} utilisé, le seul paramètre évoluant de façon significative étant le gap, ce qui était attendu puisque l'augmentation de la valeur du paramètre U ouvre le gap entre les bandes $5f$. Comme le seul paramètre évoluant de façon significative est le gap, nous avons utilisé une valeur de U_{eff} permettant de bien représenter le gap expérimental, c'est-à-dire une valeur de l'interaction Coulombienne U_{eff} égale à 4 eV. En DFT+ U , les valeurs généralement admises dans les études sur l' UO_2 sont $U = 4,5$ eV et $J = 0,5$ eV et ont été déterminées à partir d'expériences XPS et XAS [202, 233], ce qui correspond à un $U_{eff} = 4$ eV et donc à la même valeur que celle déterminée par la méthode de DFT+DMFT. C'est cette valeur qui sera utilisée dans les calculs de DFT+DMFT pour l' UO_2 . D'après les résultats du Tableau 5.17, on remarque un bon accord entre les résultats obtenus en DFT+DMFT et les résultats expérimentaux. Par ailleurs, les densités d'états électroniques ont été calculées pour différentes valeurs de U ($U = 3$ eV, 4 eV et 5 eV) et pour les différents états magnétiques (AFM, FM et PM) et sont présentées sur la Figure 5.7. La Figure 5.7 montre bien l'augmentation du gap lorsque la valeur de l'interaction Coulombienne U augmente comme présenté dans le Tableau 5.17. De plus, les états $5f$ de l'uranium (U- $5f$) occupés (pics en dessous du niveau de Fermi) se déplacent vers la bande O- $2p$ avec l'augmentation de la valeur U , jusqu'à obtenir une hybridation forte entre les états U- $5f$ et O- $2p$ pour la valeur $U = 5$ eV pour les ordres FM et AFM. Pour une valeur de U fixe, les densités d'états sont similaires entre les différents ordres magnétiques, excepté le pic U- $5f$ en-dessous du niveau de Fermi. Ce pic est en effet étroit et de grande intensité dans l'état paramagnétique alors qu'il est dédoublé et de faible intensité dans les états ferromagnétique et antiferromagnétique. Les gaps restent similaires entre les différents états magnétiques pour une même valeur du paramètre U .

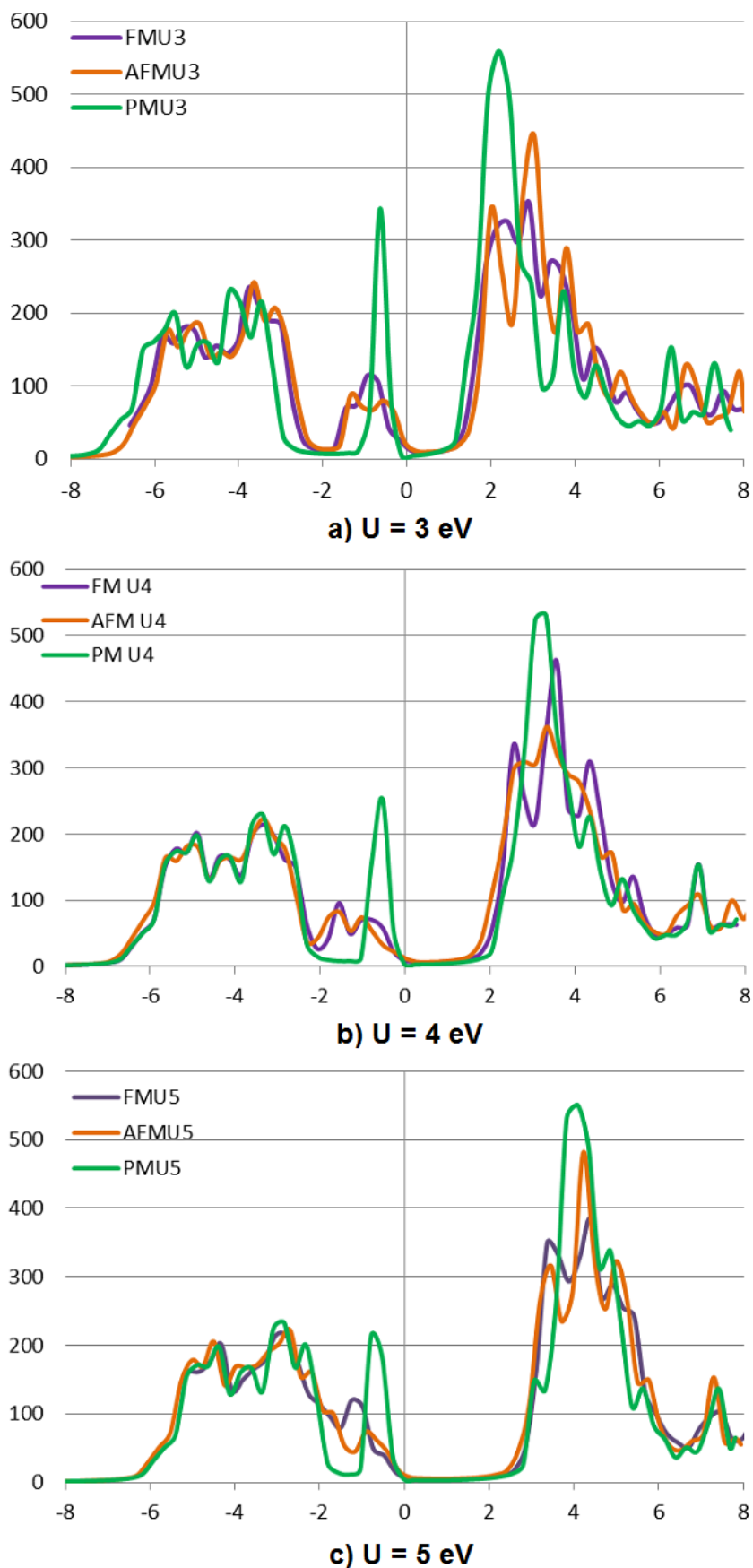


FIGURE 5.7 – Comparaison des densités d'états calculées en DFT+DMFT dans les états paramagnétique (PM) en vert, ferromagnétique (FM) en violet et antiferromagnétique (AFM) en orange pour (a) $U = 3$ eV, (b) $U = 4$ eV et (c) $U = 5$ eV.

5.4.3.2 Propriétés structurales, électroniques et élastiques obtenues avec la méthode DFT+DMFT

Les propriétés du cristal ont été déterminées pour les différents états magnétiques : paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.18.

$U_{eff} = 4 \text{ eV}$	PM	AFM	FM	Expériences
Parametre de maille (Å)	5,48 (+0,2 %)	5,47 (0 %)	5,49 (+0,4 %)	5,4731(4) [15]
Module de compressibilité (GPa)	195,5 (-5,6 %)	196,0 (-5,3 %)	209,0 (+1 %)	207(2) [37]
Gap (eV)	2,1 (0 %)	1,7 (-19,0 %)	1,9 (-9,5 %)	2,14 [31]

Tableau 5.18 – Propriétés structurales et élastiques obtenues pour les ordres AFM, FM et PM avec symétries (AS) en DFT+DMFT. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

On observe que le paramètre de maille évolue très peu en fonction de l'ordre magnétique considéré. Le résultat trouvé dans la phase AFM est cependant le plus proche de la valeur expérimentale. Pour le module de compressibilité, les valeurs obtenues pour les configurations PM et AFM sont similaires et plus basses que la valeur expérimentale. Dans l'ordre ferromagnétique, on retrouve un module de compressibilité proche de la valeur expérimentale. Le gap de 2,1 eV obtenu dans la phase PM est le plus proche des expériences, les deux autres phases magnétiques ont un gap plus petit qui est de 1,7 eV pour l'ordre AFM et de 1,9 eV pour la phase FM.

Les constantes élastiques ont été déterminées pour la phase paramagnétique uniquement avec la prise en compte des symétries du système, car UO_2 est paramagnétique pour une température supérieure à 30 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.19.

Cette étude	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
GGA+DMFT AS - PM (cub.)	363 (-7 %)	113 (-5 %)	77 (+28 %)
Expériences [37]	$389 \pm 1,7$	$119 \pm 1,7$	$60 \pm 0,3$

Tableau 5.19 – Constantes élastiques obtenues dans la phase PM avec symétries (AS) en DFT+DMFT. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

Pour les constantes élastiques, les résultats obtenus sont très proches des résultats expérimentaux. Les constantes C_{11} et C_{12} sont légèrement sous-estimées alors que la constante C_{44} est surestimée (+28 %) par rapport au résultat expérimental.

5.4.3.3 Stabilité des phases magnétiques d' UO_2

Nous avons calculé la stabilité des différentes phases magnétiques en DFT+DMFT afin de déterminer la plus stable. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.20.

	AFM	FM	PM
ΔE (meV/ UO_2)	0	99	731

Tableau 5.20 – Stabilité relative des phases magnétiques d' UO_2 en DFT+DMFT. Le ΔE est calculé par rapport à la phase la plus stable.

La phase AFM est trouvée la plus stable ce qui n'était pas attendu pour une température fictive de 273K. En effet, pour une température $T > 30\text{K}$, UO_2 est paramagnétique. Ceci peut être dû à la non prise en compte de l'entropie dans nos calculs. Des distorsions quadratiques c/a de 0,99 et 1,01 ont été imposées avec la méthode DFT+DMFT afin de vérifier la stabilité de la structure parfaitement cubique dans l'ordre PM et AFM. Les déformations imposées correspondent à celles trouvées en DFT+ U dans l'ordre AFM $1\vec{k}$. Les résultats sont présentés sur les Figures 5.8 et 5.9.

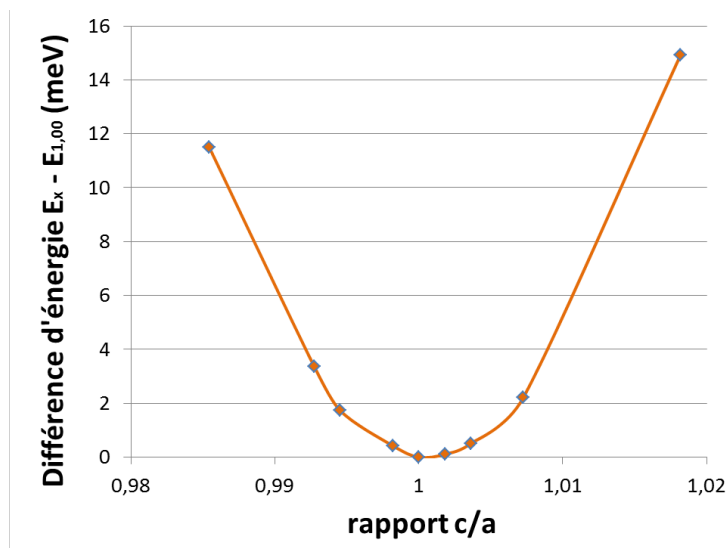


FIGURE 5.8 – Stabilité de l'ordre antiferromagnétique en DFT+DMFT (Hubbard I) en fonction du rapport c/a des paramètres de maille de cristal d' UO_2 .

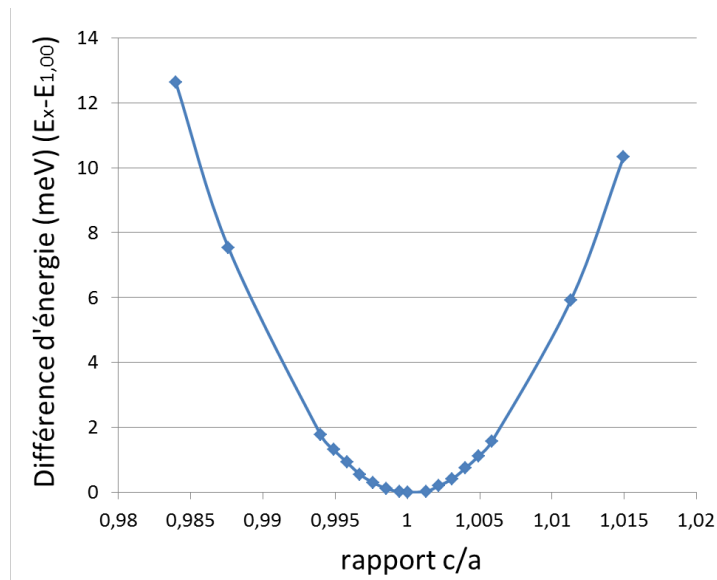


FIGURE 5.9 – Stabilité de l'ordre paramagnétique en DFT+DMFT (Hubbard I) en fonction du rapport c/a des paramètres de maille du cristal d' UO_2 .

On observe sur les Figures 5.8 et 5.9 que la structure cubique est bien plus stable que les structures obtenues avec des distorsions c/a de 0,99 et 1,01. Pour l'ordre paramagnétique ce résultat était attendu. Pour l'ordre AFM, nous ne retrouvons pas le même comportement que celui trouvé avec la méthode DFT+ U où la déformation quadratique entraine une structure plus stable (voir Figure 5.10). Ce résultat veut dire que la déformation obtenue en DFT+ U n'est probablement pas due à l'ordre magnétique mais à la méthode elle-même.

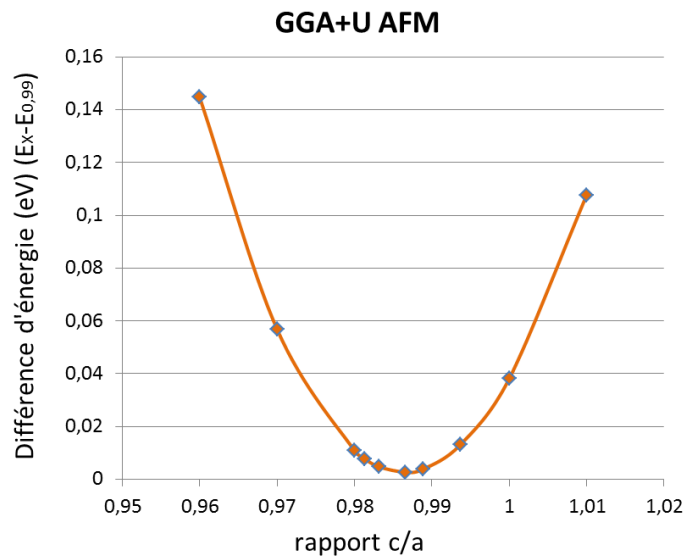


FIGURE 5.10 – Stabilité de l'ordre antiferromagnétique en fonction du rapport c/a des paramètres de maille du cristal d' UO_2 obtenu en DFT+ U dans la phase AFM.

En conclusion sur les propriétés du cristal d' UO_2 , la DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I permet d'obtenir un bon accord avec les expériences pour les différentes propriétés structurales et élastiques calculées. La structure cristalline a été trouvée cubique avec un paramètre de maille de 5,48 Å. De plus, le gap calculé est de 2,1 eV ce qui correspond au gap expérimental. Les stabilités relatives des phases magnétiques ont été calculées, la phase AFM est trouvée la plus stable pour une température électronique fictive de 273K, ce qui ne devrait pas être le cas à cette température. Les propriétés élastiques calculées avec la phase paramagnétique sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Pour finir, il n'existe pas d'états métastables en DFT+DMFT dans l'état paramagnétique et il est possible de décrire le paramagnétisme de l' UO_2 grâce à la prise en compte des corrélations dynamiques, ce qui n'était pas le cas avec la méthode DFT+ U . Dans la partie suivante les différents résultats obtenus en DFT+DMFT sont comparés avec nos résultats de la partie 3.3 du Chapitre 3 mais aussi aux précédentes études de DFT+ U , fonctionnelles hybrides et expérimentales.

5.4.4 Comparaison DFT, DFT+ U , fonctionnelles hybrides et DFT+DMFT

Dans cette partie nous présentons les propriétés électroniques, structurales et les constantes élastiques obtenues en DFT+ U et DFT+DMFT et les comparons aux résultats de modélisation de la littérature ainsi que les résultats expérimentaux.

5.4.4.1 Structure électronique

Pour commencer l'étude sur la structure électronique de l' UO_2 , nous avons calculé les occupations électroniques dans les orbitales $5f$ de l'état fondamental de l' UO_2 et comparé les résultats GGA standard, GGA+ U et GGA+DMFT que nous avons obtenus pour les sept orbitales $5f$ de l'uranium. Pour cela, nous avons diagonalisé la matrice d'occupation électronique dans la base des harmoniques sphériques réelles. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.11.

En GGA standard dans l'ordre AFM, les électrons sont figés et répartis sur toutes les orbitales, ce qui donne un état métallique pour l' UO_2 comme on peut le constater sur la DOS de la Figure 5.12. Au contraire, en DFT+ U dans l'ordre AFM, une occupation entière des orbitales est favorisée : les électrons se localisent grâce à l'ajout du terme d'interaction Coulombienne U , les électrons sont dans ce cas figés et localisés sur deux orbitales (Figure 5.11). En DFT+DMFT (Hubbard I) dans l'état antiferromagnétique, les occupations électroniques fluctuent mais l'occupation moyenne résulte en l'occupation des deux électrons sur deux orbitales, comme cela a été trouvé en DFT+ U dans l'état antiferromagnétique. En DFT+DMFT (Hubbard I) dans l'état paramagnétique, du fait des fluctuations des occupations, les occupations électroniques calcu-

lées affichent une répartition des électrons sur les différentes orbitales et donnent un moment magnétique nul.

GGA : électrons figés et délocalisés AFM	<u>0,16</u>	<u>0,28</u>	<u>0,29</u>	<u>0,29</u>	<u>0,31</u>	<u>0,37</u>	<u>0,37</u>	Up
	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,07</u>	<u>0,09</u>	<u>0,09</u>	<u>0,13</u>	Down
GGA+U : électrons figés et localisés sur 2 orbitales AFM	<u>0,02</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,13</u>	<u>0,97</u>	<u>0,97</u>	Up
	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,10</u>	Down
GGA+DMFT : électrons localisés avec fluctuations sur les orbitales AFM	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,09</u>	<u>0,96</u>	<u>0,96</u>	Up
	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,07</u>	Down
GGA+DMFT : électrons localisés avec fluctuations sur les orbitales PM	<u>0,26</u>	<u>0,26</u>	<u>0,26</u>	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>	<u>0,24</u>	Up
	<u>0,26</u>	<u>0,26</u>	<u>0,26</u>	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>	<u>0,24</u>	Down

FIGURE 5.11 – Occupations électroniques des orbitales $5f$ de l' UO_2 en GGA (rouge), GGA+ U (orange) obtenues dans l'ordre AFM et GGA+DMFT (vert) obtenues dans l'ordre PM.

La densité d'états électronique (DOS) de UO_2 a été étudiée dans l'ordre antiferromagnétique avec la prise en compte des symétries du système en DFT standard, DFT+ U et DFT+DMFT et comparée sur la Figure 5.12 aux résultats d'expériences et aux résultats obtenues avec la fonctionnelle hybride $\text{PBE0}_{\text{HFCE}}$ dans l'article de Jollet *et al.* [186]. En DFT+ U , deux résultats sont présentés : le résultat obtenu sans la prise en compte des symétries du cristal (courbe noire) et le résultat obtenu avec la prise en compte des symétries du cristal (courbe orange).

On rappelle tout d'abord que la densité d'états obtenue en DFT standard ne représente pas de façon satisfaisante le comportement du dioxyde d'uranium. En effet, le dioxyde d'uranium est trouvé métallique en GGA (courbe rouge). Nous avons calculé la densité d'états en DFT+ U dans deux cas différents : avec (courbe orange) et sans (courbe noire) la prise en compte des symétries du système. Une différence significative est trouvée entre les deux DOS. En effet, le pic des états $5f$ de l'uranium sous le niveau de Fermi est dédoublé lorsque les symétries du système sont prises en compte alors qu'on a un pic unique lorsque l'on retire ces symétries dans le calcul. Le résultat obtenu sans les symétries en DFT+ U dans la phase AFM est très similaire au résultat obtenu en DFT+DMFT avec les symétries dans la phase paramagnétique (voir Figures 5.7 et 5.12).

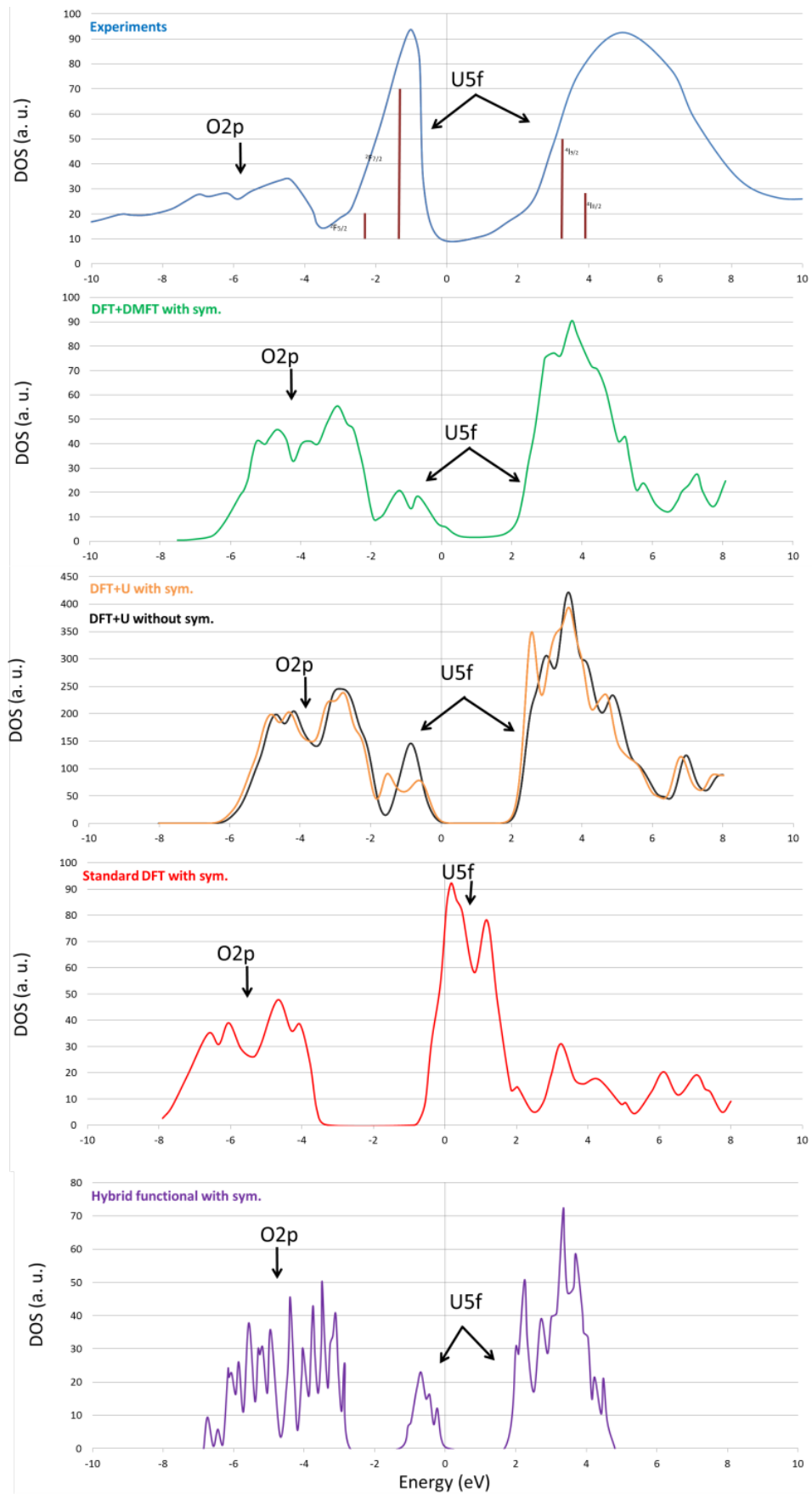


FIGURE 5.12 – Comparaison des densités d'états obtenues par calcul de structure électronique dans l'ordre AFM (DFT standard : rouge, DFT+ U : orange et noir, DFT+DMFT : vert) avec les spectres obtenus expérimentalement (température ambiante, ordre paramagnétique) (bleu) [28] et par fonctionnelle hybride (violet) [186].

En DFT+DMFT, nous avons effectué les calculs en prenant en compte la symétrie du système pour des raisons de temps de calcul et on observe, comme pour la DOS de DFT+ U avec les symétries (orange sur le graphe), un dédoublement du pic des états $5f$ de l'uranium en-dessous du niveau de Fermi. Les deux méthodes nous donnent des résultats très similaires, ce qui veut dire que la prise en compte des corrélations dynamiques n'a pas d'effet sur la description de la structure électronique de l' UO_2 . Dans le cas de la fonctionnelle hybride PBE0, les calculs de Jollet *et al.* [186] ont été réalisés avec la symétrie du système et un gap de 1,66 eV est trouvé entre les états O- $2p$ et U- $5f$ en-dessous du niveau de Fermi ce qui correspond à la valeur trouvée en DFT+DMFT dans la phase AFM. Le pic des états U- $5f$ en-dessous du niveau de Fermi n'est pas dédoublé avec la fonctionnelle hybride PBE0, ce qui représente assez bien le comportement expérimental. Les gaps trouvés avec les différentes méthodes sont récapitulés dans le Tableau 5.21.

Cette étude	Gap (eV)	Bibliographie	Gap (eV)
GGA+ U AS - AFM (cub.)	2,00 (-4,8 %)	LDA+ U AS - AFM (cub.) [193]	1,80 (-14,3 %)
GGA + U NS - AFM (cub.)	2,10 (0,0 %)	PBE0 _{full} AS - AFM (cub.) [236]	3,13 (+49,0 %)
GGA + U AS - AFM (relax.)	2,00 (-4,8 %)	PBE0 _{HFCE} AS - AFM (cub.) [186]	1,66 (-21,0 %)
GGA + U NS - AFM (relax.)	2,10 (0,0%)	HSE06 AS - AFM (cub.) [236]	2,39 (+13,8 %)
GGA +DMFT AS - PM (cub.)	2,10 (0,0 %)	Expériences [31]	$2,10 \pm 0,3$
GGA +DMFT AS - AFM (cub.)	1,70 (-19,0 %)		

Tableau 5.21 – Comparaison des gaps obtenus en DFT+ U (avec symétries : AS et sans symétries : NS) et DFT+DMFT avec les expériences et les précédentes études. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

Les gaps que nous avons déterminés dans nos calculs de DFT+ U (AFM) et DFT+DMFT (PM) sont en très bon accord avec le gap trouvé expérimentalement. Les gaps trouvés avec les fonctionnelles hybrides PBE0_{full}, PBE0_{HFCE} et HSE sont quant à eux en moins bon accord avec les résultats expérimentaux avec des valeurs de 3,13 eV, 1,66 eV et 2,39 eV respectivement. Pour finir, la valeur du gap obtenue en DFT+DMFT dans la phase AFM est environ 20 %

plus basse que celle observée expérimentalement.

Cette première comparaison entre les résultats de la méthode DFT+ U , fonctionnelles hybrides et ceux de la méthode DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I permet de montrer que les corrélations dynamiques n'ont pas un effet important pour la description de la structure électronique de l' UO_2 dans la phase antiferromagnétique. Pour une structure et une phase magnétique identique, la description de la structure électronique dans l' UO_2 est similaire entre les méthodes DFT+ U et DFT+DMFT (Hubbard I).

5.4.4.2 Paramètres de maille

Nous avons calculé les paramètres de maille de l' UO_2 en DFT+ U dans différentes conditions : avec et sans la prise en compte des symétries du système, en gardant la structure cubique mais aussi en relaxant la structure comme présenté dans la partie 3.3.1 du Chapitre 3. De plus, nous avons déterminé le paramètre de maille de l' UO_2 avec la méthode DFT+DMFT avec symétries. Ces résultats sont présentés et comparés aux résultats de fonctionnelles hybrides et aux expériences dans le Tableau 5.22.

Cette étude	a (Å)	b (Å)	c (Å)
GGA+ U AS - AFM (cub.)	5,54 (+1,3 %)	5,54 (+1,3 %)	5,54 (+1,3 %)
GGA+ U NS - AFM (cub.)	5,54 (+1,3 %)	5,54 (+1,3 %)	5,54 (+1,3 %)
GGA+ U AS - AFM (relax.)	5,57 (+1,8 %)	5,57 (+1,8 %)	5,49 (+0,4 %)
GGA+ U NS - AFM (relax.)	5,50 (+0,6 %)	5,58 (+2 %)	5,53 (+1,1 %)
GGA+DMFT AS - PM (cub.)	5,48 (+0,2 %)	5,48 (+0,2 %)	5,48 (+0,2 %)
Bibliographie	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LDA+ U [193] AS - AFM (cub.)	5,52 (+0,9 %)	5,52 (+0,9 %)	5,52 (+0,9 %)
PBE0 _{full} [236] AS - AFM (cub.)	5,45 (-0,4 %)	5,45 (-0,4 %)	5,45 (-0,4 %)
PBE0 _{HFCE} [186] AS - AFM (cub.)	5,51 (+0,7 %)	5,51 (+0,7 %)	5,51 (+0,7 %)
HSE06 [236] AS - AFM (cub.)	5,46 (-0,2 %)	5,46 (-0,2 %)	5,46 (-0,2 %)
Expériences [15]	5,4731(4)	5,4731(4)	5,4731(4)

Tableau 5.22 – Comparaison des paramètres de maille obtenus en DFT+ U (avec symétries : AS et sans symétries : NS) et DFT+DMFT avec les expériences et les précédentes études. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

Le résultat obtenu en DFT+ U avec la structure cubique (5,54 Å) nous donne un paramètre de maille un peu plus élevé que le paramètre de maille expérimental (5,47 Å). Après relaxation de la structure en DFT+ U , et pour un ordre AFM $1\vec{k}$, la structure obtenue est de type qua-

dratique si l'on prend en compte les symétries du système et de type orthorhombique sans la prise en compte des symétries du système. Les paramètres de maille obtenus après relaxation (de 5,49 Å à 5,58 Å) sont légèrement plus élevés que ceux obtenus expérimentalement. La méthode DFT+DMFT (Hubbard I) améliore la description de la structure de l'UO₂. En effet, nous trouvons que la structure cubique est la plus stable (voir Figure 5.9) contrairement à ce qui a été obtenu avec la méthode DFT+*U*. Les fonctionnelles hybrides PBE0_{full} et HSE améliorent aussi la description du paramètre de maille par rapport à la méthode de DFT+*U* avec des valeurs de 5,45 Å et 5,46 Å respectivement.

5.4.4.3 Module de compressibilité

Le module de compressibilité a aussi été calculé avec les mêmes paramètres d'entrée que les propriétés précédentes. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.23.

Cette étude	Module de compressibilité (GPa)	Bibliographie	Module de compressibilité (GPa)
GGA+ <i>U</i> AS - AFM (cub.)	193 (-7 %)	LDA+ <i>U</i> AS - AFM (cub.) [193]	209 (+1 %)
GGA + <i>U</i> NS - AFM (cub.)	193 (-7 %)	PBE0 _{full} AS - AFM (cub.) [236]	219 (+6 %)
GGA + <i>U</i> AS - AFM (relax.)	194 (-6 %)	PBE0 _{HFCF} AS - AFM (cub.) [186]	199 (-4 %)
GGA + <i>U</i> NS - AFM (relax.)	194 (-6 %)	HSE06 AS - AFM (cub.) [236]	218 (+5 %)
GGA +DMFT AS - PM (cub.)	196 (-5 %)	Expériences [15]	207(2)
GGA +DMFT AS - AFM (cub.)	196 (-5 %)		

Tableau 5.23 – Comparaison des modules de compressibilité obtenus en DFT+*U* (avec symétries : AS et sans symétries : NS) et DFT+DMFT avec les expériences et les précédentes études. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

Les résultats obtenus en DFT+*U* et DFT+DMFT sont très similaires, avec des valeurs pour les modules de compressibilité variant de 193 GPa à 196 GPa soit environ 5 % plus faible que la valeur expérimentale. Cette comparaison montre encore que la méthode DFT+*U* donne des

résultats similaires à ceux de la méthode DFT+DMFT. Concernant les fonctionnelles hybrides, le module de compressibilité est aussi très similaire à la valeur expérimentale avec une sur-estimation d'environ 5 % pour PBE0_{full} et HSE06. Une sous-estimation est trouvée en LDA+*U* et PBE0_{HFCE} d'environ 1 % et 4 % respectivement. Les résultats présentés dans ce tableau sont donc très similaires quelle que soit la fonctionnelle utilisée.

5.4.4.4 Constantes élastiques

Les constantes élastiques ont également été calculées en DFT+*U* dans l'ordre AFM pour la structure cubique et relaxée, avec et sans les symétries. En DFT+DMFT nous utilisons seulement l'ordre paramagnétique afin de comparer nos résultats avec ceux d'expériences obtenus à température ambiante (23 °C dans l'étude de Fritz *et al.* [37]), c'est-à-dire dans l'état paramagnétique. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 5.24.

On remarque tout d'abord que lorsque l'on ne prend pas en compte les symétries du système ou lorsque l'on relaxe la structure avec la méthode DFT+*U*, les constantes élastiques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux comme montré dans la partie 3.3 du Chapitre 3. Avec la méthode DFT+DMFT, les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux même si la constante élastique C_{44} est plus élevée de 30 % que le résultat expérimental.

Cette étude	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
GGA+ <i>U</i> AS - AFM (cub.)	/	/	15 (-75,0 %)
GGA + <i>U</i> NS - AFM (cub.)	363 (-6,7 %)	108 (-9,2 %)	60 (0,0 %)
GGA + <i>U</i> AS - AFM (relax.)	361 (-7,2 %)	110 (-7,6 %)	71 (+18,3 %)
GGA + <i>U</i> NS - AFM (relax.)	352 (-9,5 %)	114 (-4,2 %)	63 (+5,0 %)
GGA +DMFT AS - PM (cub.)	363 (-6,7 %)	113 (-5,0 %)	77 (+28,3 %)
Expériences [37]	389 ± 1,7	119 ± 1,7	60 ± 0,3

Tableau 5.24 – Comparaison des constantes élastiques obtenues en DFT+*U* (avec symétries : AS et sans symétries : NS) et DFT+DMFT avec les expériences. L'erreur relative par rapport aux valeurs expérimentales est donnée entre parenthèses.

En conclusion de ces différentes comparaisons, on remarque une amélioration de la description du gap, de la densité d'états électronique et du paramètre de maille avec la méthode DFT+DMFT par rapport à la méthode DFT+*U* et aux fonctionnelles hybrides. Les résultats DFT+*U* et DFT+DMFT sont similaires pour la phase AFM d'UO₂, mais la phase paramagnétique de la méthode DFT+DMFT améliore la description des propriétés structurales : nous

obtenons une maille cubique avec un paramètre de maille de 5,48 Å.

5.4.5 Étude du cristal parfait d'UO₂ avec la prise en compte du couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite (CSO), effet relativiste qui était négligé pour les calculs précédents, a été ajouté dans les calculs de DFT+DMFT afin de déterminer son influence sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques pour les trois phases magnétiques utilisées dans la description d'UO₂. Il affecte surtout les éléments lourds comme l'uranium.

5.4.5.1 Variation du paramètre d'interaction Coulombienne U

Dans cette partie, nous avons recherché la valeur du paramètre U à utiliser lorsque le couplage spin-orbite est pris en compte. Comme pour l'étude sans la prise en compte du couplage spin-orbite, nous avons réalisé une étude paramétrique de plusieurs grandeurs physiques en fonction du paramètre U . Les propriétés structurales en fonction du paramètre U sont présentées dans le Tableau 5.25.

Paramagnétique (Avec CSO)	$U_{eff} = 3$ eV	$U_{eff} = 4$ eV	$U_{eff} = 5$ eV
Paramètre de maille (Å)	5,49	5,50	5,50
Module de compressibilité (GPa)	198	198	198
Gap (eV)	1,5	2,3	2,8

Tableau 5.25 – Paramètre de maille, module de compressibilité et gap obtenus avec le couplage spin orbite en DFT+DMFT dans l'ordre paramagnétique pour différentes valeurs de U .

Comme pour les résultats obtenus sans la prise en compte du couplage spin-orbite (voir Tableau 5.18), il y a très peu de différence pour le paramètre de maille et le module de compressibilité lorsque l'on fait varier le paramètre U . La seule différence observée concerne le gap qui augmente avec l'augmentation de la valeur de l'interaction Coulombienne U . Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus sans le couplage spin orbite (Tableau 5.17), la seule différence trouvée est une augmentation significative du gap (+9,5 %) lorsque le couplage spin-orbite est pris en compte.

5.4.5.2 Structure électronique

Les densités d'états obtenues pour les trois phases magnétiques sont présentées sur la Figure 5.13 et comparées à celles sans CSO.

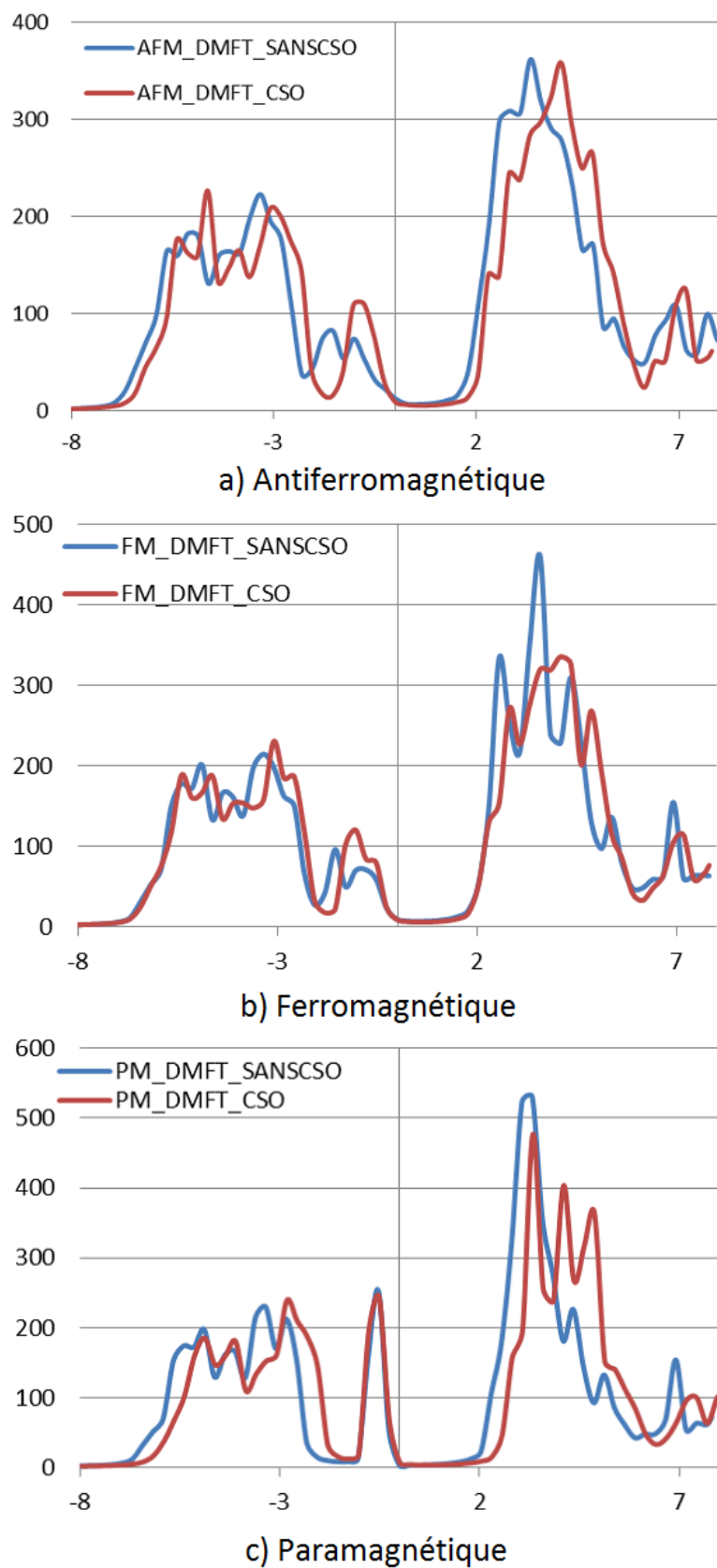


FIGURE 5.13 – Densité d'états obtenue en DFT+DMFT avec et sans l'inclusion du couplage spin-orbite ($U = 4$ eV) pour les phases (a) AFM, (b) FM et (c) PM.

Pour la phase AFM, on remarque que le pic des orbitales $U-5f$ sous le niveau de Fermi est dédoublé lorsque le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte alors qu'il ne l'est pas lorsque le couplage spin-orbite est inclus dans le calcul. Le couplage spin-orbite permet donc de se rapprocher du comportement expérimental avec un seul pic $U-5f$ d'environ 2 eV de large.

Pour l'ordre FM, très peu de différences sont observées entre les DOS avec et sans le couplage spin orbite. Le pic des orbitales $U-5f$ sous le niveau de Fermi reste dédoublé dans les deux cas.

Pour la phase paramagnétique, on constate une grande similitude dans les courbes obtenues avec et sans le couplage spin-orbite. Le gap augmente de 0,3 eV lorsque le CSO est pris en compte pour une même valeur du paramètre U . De plus la structure électronique est mieux représentée dans la phase PM car le pic $U-5f$ en dessous du niveau de Fermi est plus grand que ceux obtenus dans les phases AFM et FM et se rapproche donc mieux des résultats expérimentaux à température ambiante.

D'après les premiers résultats obtenus, on remarque une légère augmentation du paramètre de maille, du module de compressibilité et du gap du matériau lorsque le couplage spin-orbite est pris en compte dans le calcul. Une perspective de ce travail est la prise en compte du couplage spin-orbite pour l'étude des défauts ponctuels d' UO_2 . Ceci permettra de déterminer si son influence est significative sur les énergies de formation et de migration des défauts, ou si l'on peut continuer à négliger ce couplage comme cela a été fait jusqu'ici dans toutes les études trouvées dans la littérature sur les défauts dans UO_2 .

5.4.6 Étude de la transition de phase de l' UO_2 à haute pression : la phase co-tunnite

5.4.6.1 Introduction à la phase à haute pression de l' UO_2

Jusqu'à maintenant, un faible nombre d'études expérimentales et de modélisation sur l'influence des hautes pressions sur le comportement structural des oxydes d'actinides ont été réalisées [15, 25, 38, 54, 72, 267, 268]. Il est cependant nécessaire de comprendre le comportement du combustible dans des conditions extrêmes telles qu'à haute température, à haute pression et sous de fortes doses d'irradiation.

Comme expliqué dans la partie 1.3.2 du Chapitre 1, une transition de phase apparaît à haute pression. Cette transition de phase n'a jamais été étudiée par calcul de structure électronique dans la phase paramagnétique représentative du comportement de l' UO_2 au dessus de 30 K, c'est pourquoi nous avons étudié cette transition de phase avec la méthode DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I. Cette étude permet de déterminer la pression de transition

pour le changement de phase fluorine/cotunnite, mais aussi d'obtenir les propriétés électroniques de la phase cotunnite dans la phase paramagnétique. De plus, cette étude permet de déterminer l'apport de la prise en compte des corrélations dynamiques sur la transition de phase à haute pression. Comme nous ne pouvons pas modéliser la phase paramagnétique en DFT+ U avec un faible nombre d'atomes, nous avons utilisé la phase antiferromagnétique $1\vec{k}$ dans nos calculs. Nous présentons dans les parties suivantes les résultats obtenus en DFT standard, DFT+ U et DFT+DMFT pour la transition de phase fluorine-cotunnite à haute pression. Nous comparons les résultats obtenus entre les différentes méthodes ainsi qu'avec les résultats expérimentaux.

Afin de déterminer la pression de transition entre les phases fluorine et cotunnite, nous avons utilisé la règle des tangentes communes des courbes énergie/volume des deux phases. Nous avons effectué une relaxation totale des structures fluorine et cotunnite, les coordonnées internes et le volume sont donc relaxés. Nous présentons dans les parties suivantes les propriétés structurales, électroniques et élastiques obtenues avec les méthodes DFT standard, DFT+ U et DFT+DMFT.

5.4.6.2 États métastables de la phase cotunnite en DFT+ U

Avant de commencer l'étude sur la structure cotunnite, il est nécessaire de déterminer l'état fondamental du système en DFT+ U . En effet, nous savons que la méthode DFT+ U introduit une multitude d'états métastables, comme cela a été montré dans la phase fluorine de l' UO_2 [60]. Pour trouver l'état fondamental du système, nous avons utilisé la méthode du contrôle des matrices d'occupations électroniques. Les états métastables de la structure cotunnite n'ont jamais été recherchés avec la méthode DFT+ U dans les précédentes études de la littérature [54]. Nous avons seulement considéré les matrices d'occupation électroniques diagonales, nous ne pouvons donc pas être sûr d'être dans l'état fondamental du système mais nous nous en rapprochons au maximum. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5.26.

D'après le Tableau 5.26, lorsque nous n'imposons pas les matrices d'occupations électroniques le calcul se trouve bloqué dans un état métastable élevé. En effet, le résultat obtenu en n'imposant pas de matrice est 106 meV/ UO_2 plus élevé que le résultat trouvé avec la matrice menant à l'énergie la plus basse. Il est donc nécessaire d'imposer les matrices d'occupations électroniques avant de réaliser les calculs sur la structure cotunnite. Nous avons trouvé quatre matrices menant à l'état fondamental du système. Les paramètres de maille correspondant à l'état fondamental sont $a = 3,70 \text{ \AA}$, $b = 6,06 \text{ \AA}$ et $c = 7,05 \text{ \AA}$. Le premier état métastable se trouve à 29 meV/ UO_2 .

Matrice initiale	E - E _{min} (meV/UO ₂)
0000011	99
0000101	137
0000110	99
0001001	0
0001010	29
0001100	0
0010001	0
0010010	29
0010100	55
0011000	29
0100001	138
0100010	80
0100100	138
0101000	126
0110000	157
1000001	36
1000010	29
1000100	0
1001000	29
1010000	29
1100000	211
Sans imposer de matrice	106

Tableau 5.26 – Stabilité du cristal de la phase cotunnite en fonction de la matrice d'occupation électronique diagonale imposée en début de calcul. L'énergie de l'état le plus bas est fixée à zéro.

La matrice d'occupation électronique de l'état fondamental est la suivante :

$$\begin{array}{c}
 \text{Spin - up} \\
 \left(\begin{array}{ccccccc}
 \mathbf{0.053} & 0.000 & -\mathbf{0.023} & -\mathbf{0.020} & 0.000 & -\mathbf{0.047} & 0.000 \\
 0.000 & \mathbf{0.079} & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.114} & 0.000 & -\mathbf{0.133} \\
 -\mathbf{0.023} & 0.000 & \mathbf{0.181} & \mathbf{0.232} & 0.000 & \mathbf{0.235} & 0.000 \\
 -\mathbf{0.020} & 0.000 & \mathbf{0.232} & \mathbf{0.437} & 0.000 & \mathbf{0.390} & 0.000 \\
 0.000 & \mathbf{0.114} & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.416} & 0.000 & -\mathbf{0.444} \\
 -\mathbf{0.047} & 0.000 & \mathbf{0.235} & \mathbf{0.390} & 0.000 & \mathbf{0.443} & 0.000 \\
 0.000 & -\mathbf{0.133} & 0.000 & 0.000 & -\mathbf{0.444} & 0.000 & \mathbf{0.563}
 \end{array} \right) \\
 \\
 \text{Spin-down} \\
 \left(\begin{array}{ccccccc}
 \mathbf{0.045} & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.012} & 0.000 & -\mathbf{0.010} & 0.000 \\
 0.000 & \mathbf{0.034} & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.001} \\
 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.037} & -\mathbf{0.008} & 0.000 & -\mathbf{0.009} & 0.000 \\
 \mathbf{0.012} & 0.000 & -\mathbf{0.008} & \mathbf{0.036} & 0.000 & -\mathbf{0.012} & 0.000 \\
 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.024} & 0.000 & \mathbf{0.006} \\
 -\mathbf{0.010} & 0.000 & -\mathbf{0.009} & -\mathbf{0.012} & 0.000 & \mathbf{0.033} & 0.000 \\
 0.000 & \mathbf{0.001} & 0.000 & 0.000 & \mathbf{0.006} & 0.000 & \mathbf{0.023}
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

Tout d'abord on remarque que les éléments de matrice non nuls ne sont pas seulement situés dans la diagonale de la matrice. Ceci veut dire qu'il faudrait imposer des matrices d'occupation avec des éléments non diagonaux non nuls pour s'assurer que nous avons trouvé la matrice de l'état fondamental. Il existe cependant un trop gros nombre de possibilités pour pouvoir réaliser ces calculs. Nous considérons donc cette matrice comme étant celle de l'état fondamental du système dans nos calculs. La plupart des éléments de la matrice spin-down sont nuls. Ces deux matrices ont été utilisées pour les calculs de DFT+ U sur la transition de phase à haute pression de l' UO_2 . En DFT+DMFT (Hubbard I) dans la phase paramagnétique, nous n'avons pas besoin de chercher la matrice d'occupation de l'état fondamental avant de commencer les calculs, ce qui est encore un avantage de cette méthode. Nous présentons dans les parties suivantes les résultats obtenus sur la structure cotunnite en DFT standard, DFT+ U et DFT+DMFT.

5.4.6.3 Pression de transition

Tout d'abord, nous avons étudié la diminution du volume du cristal lors de la transition de phase $Fm\bar{3}m - Pnma$. Pour obtenir cela, nous avons tracé les courbes de la pression en fonction du volume pour les méthodes DFT standard (AFM), DFT+ U (AFM) et DFT+DMFT

(PM). Comme les courbes DFT standard non magnétique et antiferromagnétique sont très similaires, nous avons seulement tracé les résultats pour la phase antiferromagnétique. Les courbes pression/volume des phases fluorine et cotunnite sont présentées sur la Figure 5.14 et sont comparées aux résultats obtenus expérimentalement.

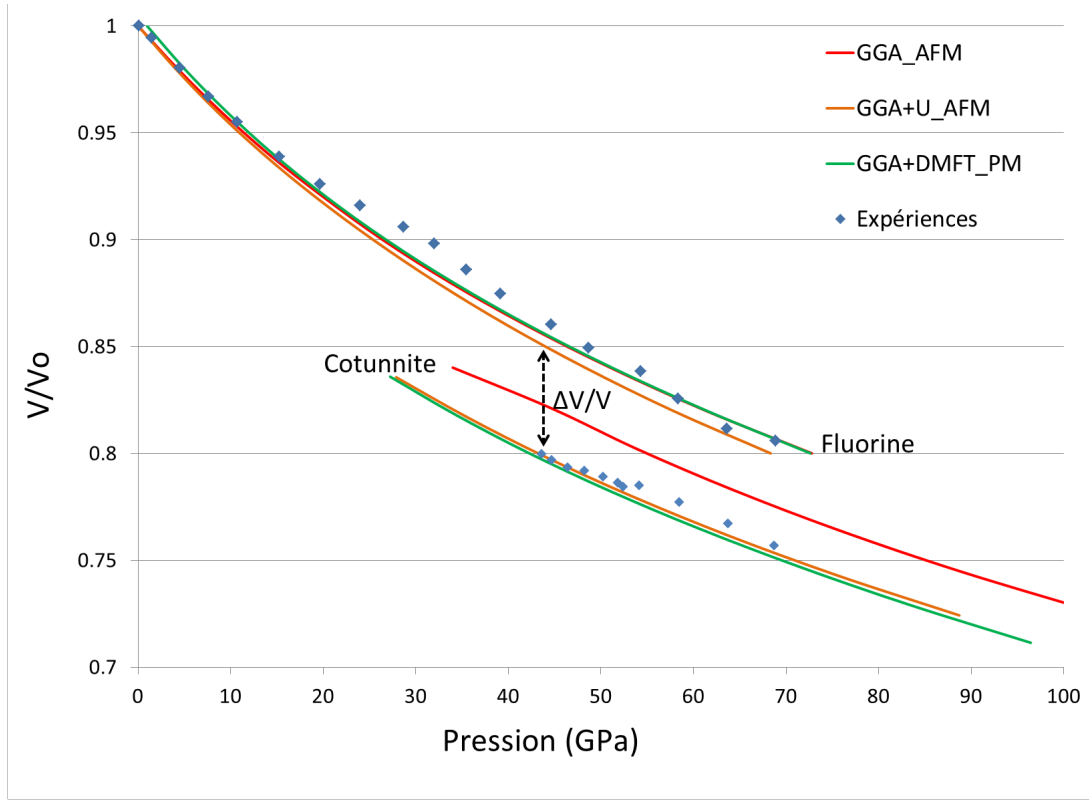


FIGURE 5.14 – Courbes de compressibilité des phases $Fm\bar{3}m$ et $Pnma$ obtenues pour les méthodes DFT standard (AFM) en rouge, DFT+ U (AFM) en orange et DFT+DMFT (PM) en vert comparées aux points expérimentaux [15]. Le changement de phase est accompagné d'une diminution du volume de 4,8 % à 7 % en fonction de la méthode utilisée.

D'après la Figure 5.14, on observe que les résultats DFT standard (en rouge) sont éloignés des points expérimentaux pour la structure cotunnite. Ceci doit être dû à la mauvaise description de la structure électronique de l' UO_2 avec cette méthode. Pour les méthodes DFT+ U et DFT+DMFT, les résultats sont en très bon accord avec les points expérimentaux, ces deux méthodes donnent donc une meilleure description de l' UO_2 à haute pression par rapport à la DFT standard.

Nous avons calculé la pression de transition à partir de laquelle la structure fluorine se change en cotunnite. Pour cela, nous avons tracé les courbes énergie/volume des phases fluorine et cotunnite et nous avons appliqué la méthode de la tangente commune entre les deux courbes pour déterminer la pression de transition. Comme toutes les courbes énergie/volume

sont similaires, nous présentons seulement celle obtenue avec la méthode DFT+DMFT. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.15.

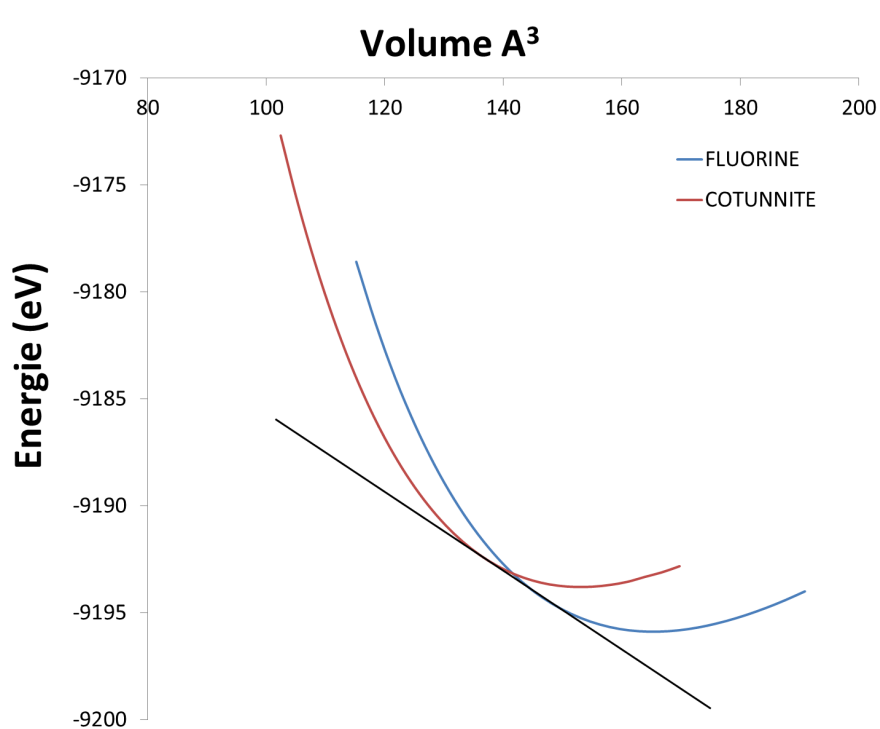


FIGURE 5.15 – Courbes de l'énergie du cristal en fonction du volume pour les phases fluorine (bleu) et cotunnite (rouge) obtenues en DFT+DMFT paramagnétique pour une température électronique fictive $T = 273$ K. Le trait noir représente la tangente commune.

A partir de la tangente commune obtenue sur la Figure 5.15, il est possible de déterminer la pression de transition. En effet, comme $P = -\frac{dE}{dV}$ la pression de transition est obtenue à partir de la pente de la tangente commune. Nous avons déterminé la pression de transition pour les différentes méthodes et nous les avons regroupées dans le Tableau 5.27. Nous avons aussi regroupé dans ce tableau les différences de volume obtenues lors de la transition fluorine - cotunnite.

D'après le Tableau 5.27, on remarque que les pressions de transition obtenues avec les différentes méthodes sont très similaires, avec des pressions de transition d'environ 30 GPa. La pression de transition obtenue en DFT+DMFT (31 GPa) est la plus proche des expériences (42 GPa). Concernant la diminution du volume entre les phases $Fm\bar{3}m$ et $Pnma$, on remarque que la méthode DFT standard représente moins bien le changement de volume entre les deux phases avec des valeurs de -4,8 % à -5,6 % comparé au -7 % obtenu expérimentalement. Les méthodes DFT+ U et DFT+DMFT sont quant à elles très proches du résultat expérimental avec des valeurs de -6,3 % et -7,0 %, respectivement.

	Pression de transition (GPa)	Changement de volume (%)
GGA (NM)	30,55	-5,58
GGA (AFM)	29,76	-4,78
GGA+ U	29,82	-6,33
GGA+DMFT	31,02	-6,97
Expériences [15]	42	-7,00

Tableau 5.27 – Pression de transition et changement du volume à la pression de transition obtenus avec les méthodes DFT standard (NM et AFM), DFT+ U (AFM) et DFT+DMFT (PM) et comparé aux résultats expérimentaux.

5.4.6.4 Propriétés structurales

Dans le Tableau 5.28, nous présentons les paramètres de maille obtenus pour les structures fluorine et cotunnite à l'équilibre et dans le Tableau 5.29 les paramètres de maille obtenus pour les structures fluorine et cotunnite à la pression de transition.

D'après les Tableaux 5.28 et 5.29, on remarque que la phase cotunnite a toujours un volume plus faible que la phase fluorine quelle que soit la méthode de calcul utilisée. Ceci est dû à l'arrangement différents des atomes d'oxygène et d'uranium dans les deux phases.

Structure fluorine	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
GGA (NM)	5,39	5,39	5,39	156,69
GGA (AFM)	5,39	5,39	5,39	156,69
GGA+ U	5,57	5,57	5,49	170,05
GGA+DMFT	5,48	5,48	5,48	164,57
Expériences [15]	5,47	5,47	5,47	163,67
Structure cotunnite	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
GGA (NM)	3,55	5,99	6,88	146,34
GGA (AFM)	3,63	5,95	6,92	149,59
GGA+ U	3,70	6,06	7,05	157,88
GGA+DMFT	3,60	6,07	6,97	152,19
Expériences	-	-	-	-

Tableau 5.28 – Paramètres de maille obtenus avec les méthodes DFT standard (NM et AFM), DFT+ U (AFM) et DFT+DMFT (PM) pour les structures fluorine et cotunnite à l'équilibre.

Structure fluorine	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
GGA (NM)	5,32	5,32	5,32	150,66
GGA (AFM)	5,19	5,19	5,19	139,51
GGA+ <i>U</i>	5,34	5,34	5,27	150,67
GGA+DMFT	5,27	5,27	5,27	146,14
Expériences [15]	5,21	5,21	5,21	141,73

Structure cotunnite	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
GGA (NM)	3,51	5,92	6,80	141,02
GGA (AFM)	3,49	5,72	6,65	132,84
GGA+ <i>U</i>	3,56	5,84	6,79	141,14
GGA+DMFT	3,46	5,84	6,72	135,94
Expériences [15]	-	-	-	130,92

Tableau 5.29 – Paramètres de maille obtenus avec les méthodes DFT standard (NM et AFM), DFT+*U* (AFM) et DFT+DMFT (PM) pour les structures fluorine et cotunnite à la pression de transition.

D'après le Tableau 5.29 on remarque que la méthode DFT standard pour la phase AFM de l'UO₂ donne les volumes les plus proches des expériences par rapport aux autres méthodes pour les phases fluorine et cotunnite à la pression de transition. Cependant, le volume de la phase fluorine est sous-estimé alors que le volume de la phase cotunnite est sur-estimé en DFT standard, ce qui donne au final une différence de volume entre les deux phases assez éloignée de la valeur expérimentale. Avec les méthodes DFT+*U* et DFT+DMFT, les volumes sont surestimés pour les deux phases (fluorine et cotunnite) et la différence de volume entre les deux phases est beaucoup plus proche des expériences que celle obtenue en DFT standard. Les valeurs obtenues avec la méthode DFT+DMFT sont plus proches des expériences que les valeurs obtenues avec la DFT+*U*, ceci est probablement dû à l'ordre paramagnétique qui représente mieux le système. Les deux méthodes sont cependant tout de même assez proche et ont le même comportement.

5.4.6.5 Propriétés électroniques

Pour finir, nous avons étudié les densités d'états électroniques obtenues avec les méthodes DFT standard, DFT+*U* et DFT+DMFT pour les phases fluorine et cotunnite à la pression de transition. La densité d'états obtenue pour la structure fluorine à la pression de transition est présentée sur la Figure 5.16 et la densité d'états obtenue pour la structure cotunnite à la pres-

sion de transition est présentée sur la Figure 5.17. Nous présentons dans le Tableau 5.27 les valeurs des gaps obtenus avec les différentes méthodes.

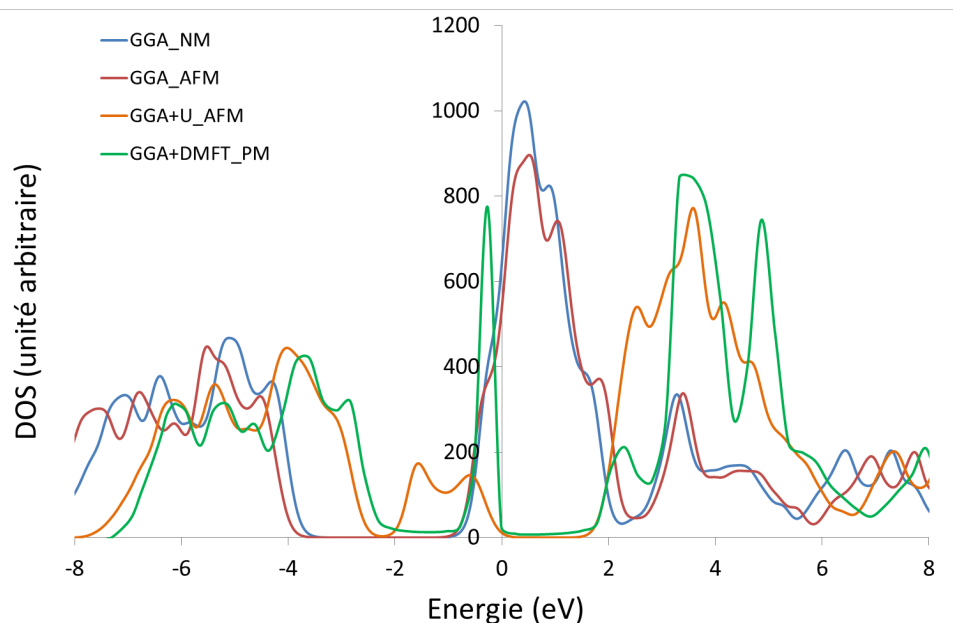


FIGURE 5.16 – Densité d'états obtenue avec les méthodes DFT standard (non magnétique et antiferromagnétique), DFT+ U (antiferromagnétique) et DFT+DMFT (paramagnétique) pour la phase fluorine à la pression de transition.

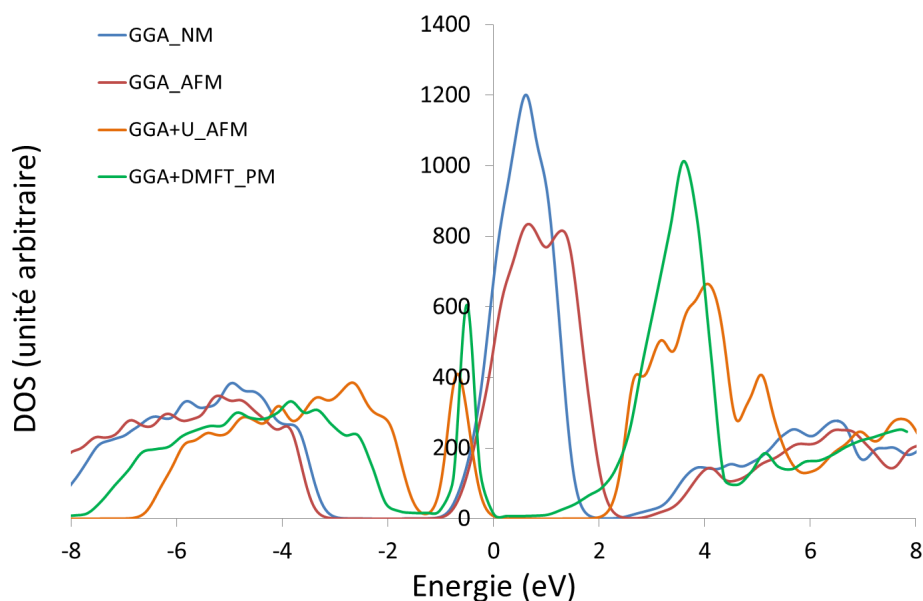


FIGURE 5.17 – Densité d'états obtenue avec les méthodes DFT standard (non magnétique et antiferromagnétique), DFT+ U (antiferromagnétique) et DFT+DMFT (paramagnétique) pour la phase cotunnite à la pression de transition.

On remarque que les densités d'états électroniques de la structure fluorine à la pression de transition présentées dans la Figure 5.16 sont très similaires aux densités d'états électroniques obtenues à pression nulle présentées dans la partie 5.4.4. En effet, il n'y a pas de changement notable dans la structure électronique de la structure fluorine à haute pression, mis à part une diminution du gap du matériau due à la pression appliquée sur le cristal.

On remarque que la DOS obtenue pour la structure cotunnite est semblable à celle obtenue pour la structure fluorine dans la Figure 5.16. Un comportement métallique est trouvé pour la DFT standard et un gap est trouvé pour les méthodes DFT+ U et DFT+DMFT. Cependant, le pic des états U-5*f* sous le niveau de Fermi n'est pas dédoublé pour la DOS de la structure cotunnite avec la méthode DFT+ U alors qu'il est dédoublé pour la DOS de la structure fluorine. Ce pic non dédoublé des états U-5*f* sous le niveau de Fermi est très similaire à celui trouvé avec la méthode DFT+DMFT. Ce qui montre encore que les méthodes DFT+ U et DFT+DMFT donnent des résultats très proches. Pour finir, nous avons regroupé les gaps trouvés pour les différentes méthodes de calcul pour les phases fluorine et cotunnite à la pression de transition. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 5.30.

	Gap fluorine (eV)	Gap cotunnite (eV)
GGA (NM)	métallique	métallique
GGA (AFM)	métallique	métallique
GGA+ U	1,6	1,9
GGA+DMFT	1,7	1,0

Tableau 5.30 – Gap des phase fluorine et cotunnite obtenues à la pression de transition avec les méthodes DFT standard (NM et AFM), DFT+ U (AFM) et DFT+DMFT (PM).

D'après le Tableau 5.30 on remarque qu'aucun gap n'est trouvé en DFT standard pour les phases fluorine et cotunnite. Une bande interdite est obtenue dans les états 5*f* avec les méthodes DFT+ U et DFT+DMFT pour les deux phases à la pression de transition, ceci veut dire que l' UO_2 est un isolant de Mott dans la phase cotunnite. Le gap de la structure fluorine est plus faible sous pression que lorsqu'aucune pression n'est appliquée sur le système. En effet, le gap est passé de 2,1 eV à 1,6 eV avec la méthode DFT+ U et de 2,1 eV à 1,7 eV pour la méthode DFT+DMFT ce qui en fait encore des résultats très proches. Cependant, lors du passage de la structure fluorine à la structure cotunnite, une différence est trouvée entre les méthodes DFT+ U et DFT+DMFT. En effet, une augmentation du gap est trouvée lors du passage de la structure fluorine à la structure cotunnite avec la méthode DFT+ U alors qu'une diminution du gap est trouvée avec la méthode DFT+DMFT. Cette différence est probablement due à la différence d'état magnétique utilisé avec les deux méthodes (AFM et PM).

5.4.6.6 Comparaison avec les précédentes études

Nous avons comparé nos résultats avec les études de modélisation et expérimentales disponibles dans la littérature. Expérimentalement, il existe trois études concernant la transition de phase à haute pression, celles de Benedict *et al.* [38, 267] et celle plus récente de Idiri *et al.* [15]. Dans ces études expérimentales, des pressions de transition de 29 GPa [38] et 42 GPa [15] ont été obtenues. Les pressions de transition que nous avons trouvées par calcul de structure électronique sont d'environ 30 GPa, ce qui est proche de l'étude de Benedict [38] mais plus éloigné de celle d'Idiri [15]. Cependant, la pression de transition de 29 GPa obtenue par Benedict *et al.* [38, 267] correspond probablement à la phase $Cmcm$ et la pression de transition de 42 GPa obtenue par Idiri *et al.* [15] correspond à la phase $Pnma$. Nos résultats de calcul doivent alors être comparés avec le résultat obtenu par Idiri *et al.* [15].

La seule étude de modélisation sur la structure de l' UO_2 à haute pression qui peut être comparée avec nos résultats est celle de Geng *et al.* [54]. Dans l'étude de Geng *et al.*, la méthode DFT+ U (LDA) est utilisée. Dans cette étude avec un paramètre U égal à 4,5 eV, la pression de transition trouvée est de 7,8 GPa, ce qui est très éloigné de notre résultat. Ceci peut être dû à la non prise en compte des états métastables pour les phases fluorine et cotunnite dans leur étude. En augmentant le paramètre U de la DFT+ U à 6 eV, une pression de transition de 38 GPa est trouvée, ce qui est plus proche du résultat expérimental mais la valeur de $U = 6$ eV est mal justifiée. Une réduction du volume de -6,4 % [54] a été trouvée, ce qui est en bon accord avec les -6,33 % que nous avons trouvés en DFT+ U (GGA). Dans cette étude de DFT+ U , le gap de la phase cotunnite à la pression de transition a été trouvé plus grand que celui de la fluorine, ce qui est en accord avec le résultat de notre étude de DFT+ U . Cependant, les états métastables n'ont pas été pris en compte dans l'étude de Geng *et al.* [54] il est alors possible que leurs calculs se trouvent dans un état métastable. En perspective du travail que nous avons réalisé sur la structure cotunnite à haute pression, il serait nécessaire d'étudier la phase à haute pression en DFT+ U et DFT+DMFT avec plusieurs valeurs du paramètre U afin d'obtenir la valeur décrivant le mieux la pression de transition.

5.4.7 Perspectives : Défauts ponctuels

Le but de l'étude des défauts ponctuels en DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I est de vérifier si la prise en compte des corrélations dynamiques joue un rôle important sur les énergies de formation de défauts. De plus, la méthode DFT+DMFT donne la possibilité de prendre en compte la phase paramagnétique pour l'étude des défauts. Jusqu'ici, pour l'étude des défauts ponctuels dans UO_2 , la méthode DFT+ U était la méthode utilisée la plus précise et celle utilisée par la majorité des groupes de recherche dans le monde. La méthode DFT+DMFT,

plus exacte dans le traitement des fortes corrélations, constitue à présent une méthode de référence grâce à laquelle on peut comparer les énergies de formation de défauts ponctuels avec ceux obtenus avec la méthode DFT+ U . Cependant, du fait du temps de calcul plus grand, la comparaison avec la DFT+ U se limite à quelques cas.

La comparaison entre DFT+ U et DFT+DMFT pour l'étude des défauts dans l' UO_2 requiert de comparer des calculs représentant exactement la même situation. Afin de s'affranchir de façon certaine du problème de convergence de la méthode DFT+ U vers des états métastables dans UO_2 présentant des défauts, il est nécessaire de déterminer les matrices d'occupation des orbitales $5f$ de l'état fondamental des ions U^{3+} et U^{5+} qui apparaissent en présence de défauts ponctuels neutres. Ces matrices vont permettre d'obtenir les valeurs exactes des énergies de formation des défauts en DFT+ U et de comparer ces résultats avec ceux de DFT+DMFT pour une validation supplémentaire des résultats DFT+ U . Cette étude a été initiée pendant cette thèse mais n'a pas été finalisée et reste une des perspectives pour les calculs de DFT+DMFT.

5.4.8 Conclusions

La méthode DFT+DMFT (DFT associée à la théorie de champ moyen dynamique - « Dynamical Mean Field Theory » [265]) dans l'approximation Hubbard I permet d'améliorer la modélisation des matériaux fortement corrélés. Cette méthode prend en compte les corrélations dynamiques et permet de résoudre le problème de convergence vers des états métastables présents pour les méthodes de champ moyen statique (DFT+ U et fonctionnelles hybrides). Cette méthode permet aussi de modéliser le caractère paramagnétique des matériaux (ce qui est le cas d' UO_2 au-dessus de 30 K) avec un faible nombre d'atomes.

Les améliorations apportées par la méthode DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I à la modélisation des propriétés du cristal d' UO_2 ont été présentées dans cette partie. La phase paramagnétique nous a permis de faire des comparaisons plus précises avec les résultats d'expériences car ceux-ci sont aussi obtenus à température ambiante et donc dans la phase paramagnétique. Nous avons déterminé une valeur du paramètre de l'interaction Coulombienne U de 4 eV en ajustant les propriétés structurales, électroniques et élastiques aux valeurs expérimentales. La structure électronique obtenue pour la phase paramagnétique est en bon accord avec les résultats d'expériences, notamment avec le pic des états uranium $5f$ ($\text{U-}5f$) en-dessous du niveau de Fermi non dédoublé par rapport au résultat obtenu avec la phase antiferromagnétique. Dans la phase paramagnétique nous trouvons une structure cubique avec un paramètre de maille de 5,48 Å en très bon accord avec la valeur trouvée expérimentalement (5,47 Å). Les constantes élastiques et le module de compressibilité sont aussi assez proches des valeurs expérimentales. Nous avons également montré que les méthodes

DFT+ U et DFT+DMFT donnent des résultats similaires pour les propriétés du cristal d'UO₂ dans sa phase antiferromagnétique, c'est-à-dire dans la phase magnétique habituelle considérée avec la méthode DFT+ U . En effet, le dédoublement du pic des états uranium U-5*f* sous le niveau de Fermi est trouvé avec les deux méthodes dans l'ordre AFM et il est donc dû à l'ordre magnétique. De plus, le module de compressibilité et les constantes élastiques ont des valeurs très proches entre les deux méthodes de calcul. Enfin, les résultats obtenus en DFT+DMFT sur la transition de phase fluorine/cotunnite sont très proche des résultats DFT+ U et des résultats expérimentaux. Une pression de transition de 31 GPa et une diminution du volume à la transition de phase d'environ 7 % ont été trouvées avec la méthode DFT+DMFT, ce qui est proche des résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus avec la méthode DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I ont donc permis de montrer que la prise en compte des corrélations dynamiques influe de façon très faible sur la description des propriétés structurales, électroniques et élastiques d'UO₂. Cependant, la méthode DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I fonctionne mieux du point de vue structural car cette méthode permet d'obtenir une structure cubique pour la structure fluorine. La principale limite de la méthode DFT+ U reste donc la description de l'ordre magnétique et le problème de convergence vers des états métastables. La méthode DFT+DMFT dans l'approximation Hubbard I est une méthode intermédiaire par laquelle il faut passer avant d'utiliser des méthodes plus précise et plus couteuse en temps de calcul comme la méthode GW+DMFT [269].

5.5 Conclusions sur les méthodes permettant d'améliorer l'état de l'art

Nous avons montré dans ce chapitre les résultats obtenus avec différentes méthodes améliorant l'état de l'art dans l'UO₂. Tout d'abord, nous avons réalisé les calculs sur l'UO₂ avec la prise en compte du couplage spin-orbite. Nous avons déterminé la matrice d'occupation électronique de l'état fondamental. Dans cette étude, nous n'avons cependant pas trouvé de différence significative pour les propriétés élastiques et structurales entre les résultats obtenus avec et sans l'inclusion du couplage spin-orbite. La perspective de cette étude est d'étudier la formation de défaut ponctuel avec la prise en compte du couplage spin-orbite.

Nous avons ensuite réalisé une étude sur l'influence des fonctionnelles de van der Waals sur les propriétés du cristal d'UO₂ et sur les énergies de formation de défauts ponctuels et d'insertion de gaz rares. Nous n'avons pas trouvé de différences significatives entre les fonctionnelles de van der Waals et les fonctionnelles GGA pour les propriétés électroniques, struc-

turales et élastiques. Nous avons trouvé cependant des différences assez grandes pour les énergies de formation de défauts et d'insertion de gaz rares. Il est donc nécessaire d'utiliser ces fonctionnelles lorsque des gaz rares sont insérés dans le dioxyde d'uranium.

Pour finir, nous avons réalisé des calculs pour obtenir les propriétés du cristal d' UO_2 avec la méthode DFT+DMFT. La structure électronique obtenue pour la phase paramagnétique est en bon accord avec les résultats d'expériences où le pic des états uranium $5f$ ($\text{U-}5f$) en dessous du niveau de Fermi n'est pas dédoublé. De plus, dans la phase paramagnétique une structure cubique a été obtenue avec un paramètre de maille de 5,48 Å ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales. Nous avons également montré que les méthodes de DFT+ U et DFT+DMFT donnent des résultats similaires pour les propriétés du cristal d' UO_2 dans sa phase antiferromagnétique. Nous avons aussi réalisé une étude de la transition de phase de l' UO_2 à haute pression. Dans cette étude, nous n'avons pas trouvé de différences significatives entre la méthode DFT+ U et la méthode DFT+DMFT. La prise en compte des corrélations dynamiques n'a donc pas d'influence sur la description des propriétés structurales, élastiques et électroniques du dioxyde d'uranium.

L'amélioration de l'état de l'art pour la description de l' UO_2 permet d'obtenir de meilleurs résultats pour les modèles d'évolution du combustible aux échelles supérieures ainsi que pour le soutien aux expériences. Cette amélioration est nécessaire pour obtenir les résultats les plus précis possible dans le but de bien comprendre le comportement sous irradiation du combustible nucléaire. Cependant, des études sont encore nécessaires pour continuer à améliorer l'état de l'art pour la description du dioxyde d'uranium. En effet, l'étude des défauts ponctuels et des produits de fission dans l' UO_2 avec la prise en compte du couplage spin-orbite n'a jamais été réalisée et est indispensable pour déterminer son influence sur les énergies de formation de défauts ponctuels et d'incorporation de produits de fission. De plus, l'étude des défauts ponctuels en DFT+DMFT pourrait être réalisée avec l'approximation Hubbard I. Enfin, avec l'évolution des puissances de calculs, l'étude des propriétés du cristal d' UO_2 avec la méthode DFT+DMFT avec un solveur de type Monte Carlo cinétique pourrait être réalisée pour améliorer la description de l' UO_2 .

Conclusion Générale

Cette thèse avait pour but de contribuer, grâce au calcul de structure électronique, à mieux comprendre le comportement du combustible nucléaire UO_2 sous irradiation. Nous avons tout d'abord étudié les énergies de formation des défauts ponctuels avec différents états de charge ainsi que l'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans l' UO_2 . Deuxièmement, afin de mieux comprendre le comportement des produits de fission dans le combustible, nous avons étudié l'incorporation et la diffusion du krypton dans le combustible nucléaire UO_2 . Ces différentes études ont été réalisées avec la méthode $\text{DFT}+U$ qui permet de décrire de façon satisfaisante ce matériau. Pour finir, nous avons testé des méthodes permettant d'améliorer la modélisation des composés d'actinides : la prise en compte du couplage spin-orbite et la méthode $\text{DFT}+\text{DMFT}$ dans l'approximation Hubbard I pour le cristal d' UO_2 et les fonctionnelles de corrélation non locales vdW-DF pour la description des défauts et de l'incorporation des gaz rares (xénon et krypton). Dans chaque étude, nous avons montré les liens existant entre les calculs de structure électronique effectués et les travaux expérimentaux et de modélisation effectués dans les laboratoires du SESC.

Dans la première partie de l'étude, nous avons étudié les défauts dans le dioxyde d'uranium avec différents états de charge à l'aide d'un formalisme justifié permettant d'obtenir les énergies de formation de défauts à différentes stœchiométries. Ce formalisme est basé sur la détermination des potentiels chimiques de l'oxygène et de l'uranium dans l' UO_2 pour différentes conditions de stœchiométries. Les résultats de calculs montrent que les défauts avec l'état le plus stable sont des défauts chargés dans UO_2 et sont ceux correspondant à un caractère très ionique de la liaison U-O (charges formelles $\text{U}^{4+}/\text{O}^{2-}$). En condition sur-stœchiométrique, les énergies de formation de la lacune d'uranium V_U^{4-} et de l'interstitiel d'oxygène I_O^{2-} sont très proches, ce qui montre que ces défauts devraient être les plus abondants dans le régime sur-stœchiométrique. En régime sous-stœchiométrique, la lacune d'oxygène est toujours la plus stable. Pour l' UO_2 stœchiométrique, un résultat permettant de justifier notre formalisme a été obtenu : les énergies de formation de la lacune et de l'interstitiel d'oxygène sont égales pour UO_2 stœchiométrique, ce qui n'était pas le cas dans les études antérieures. Nous avons également étudié l'agrégation des lacunes dans le combustible nucléaire. Pour toutes les lacunes, l'agrégation a été trouvée favorable. Les lacunes tendent donc à s'agréger dans le matériau et ont tendance à former des pièges pour les produits de fission et l'hélium créé par la désintégration alpha. Seul l'agrégation d'interstitiels isolés en bi-interstitiels n'a pas été trouvée favorable.

Après avoir étudié la formation de défauts chargés dans l' UO_2 , nous avons étudié leur diffusion. Tout d'abord, nous avons montré que la prise en compte de la charge formelle ionique ($\text{U}^{4+}/\text{O}^{2-}$) pour le calcul des énergies d'activation de l'oxygène et de l'uranium permettait d'obtenir des énergies plus faibles. Nous avons trouvé que le mécanisme de migration lacunaire

$\langle 100 \rangle$ est celui permettant de faire migrer l'oxygène en condition sous-stœchiométrique. En condition sur-stœchiométrique, dû au faible nombre de lacunes d'oxygène présentes, la diffusion par mécanisme interstitiel indirect est trouvée la plus probable. Pour l' UO_2 stœchiométrique, des énergies d'activation similaires pour la diffusion de l'oxygène par mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$ et par mécanisme interstitiel indirect ont été trouvées. Enfin, pour la diffusion de l'uranium, l'énergie d'activation la plus basse est trouvée pour UO_{2+x} car les lacunes d'uranium se forment plus facilement dans ce cas.

Grâce à l'étude de la formation, de l'agrégation et de la diffusion des défauts ponctuels chargés dans le dioxyde d'uranium, nous avons pu réaliser l'étude de l'incorporation du krypton dans des défauts chargés de l' UO_2 ainsi que de sa diffusion. Nous avons obtenu des énergies d'incorporation presque constantes quelle que soit l'énergie de Fermi, ce qui veut que le krypton n'affecte pas l'état de charge des sites d'incorporation. Nous avons trouvé que l'incorporation en site interstitiel était moins favorable que l'incorporation dans les sites lacunaires. Pour l'incorporation en site lacunaire, nous avons montré que plus la taille du défaut est gros et plus l'énergie d'incorporation est faible et que l'incorporation du krypton dans le sous-réseau uranium est plus favorable que dans le sous-réseau oxygène. De plus, plus le défaut est petit et plus les atomes plus proches voisins du krypton sont déplacés en raison d'effets stériques. Enfin, les énergies d'incorporation dans les amas de lacunes sont très faibles, les atomes de Kr devraient alors former facilement des bulles de gaz dans le combustible nucléaire UO_2 .

Nous avons également étudié la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium. Nous avons principalement étudié la diffusion du Kr par mécanisme lacunaire dans le sous-réseau uranium puisque nous avons trouvé que le krypton s'insérait difficilement en site interstitiel ou en site lacunaire oxygène. Pour la diffusion assistée par les lacunes d'uranium, nous avons adapté le modèle de diffusion à cinq fréquences qui est utilisé pour modéliser la diffusion d'impureté dans les solides. Nous avons trouvé que le krypton migre plus facilement lorsque les défauts assistant la migration sont chargés. Les lacunes supplémentaires formées, permettant la migration du krypton, ont toujours tendance à se rapprocher du krypton dans son piège. Les énergies d'activation sont toujours plus faibles dans le cas sur-stœchiométrique, dû à la grande quantité de lacunes d'uranium à cette stœchiométrie. L'énergie d'activation du Kr piégé dans une lacune V_U^{4-} et assistée par une autre lacune V_U^{4-} est la plus faible dans les trois conditions stœchiométriques. Cependant, dans le cas sous-stœchiométrique, dû à l'énergie élevée pour former des lacunes d'uranium, la migration du Kr assistée par les lacunes est moins favorable que la migration en interstitiel. Ces résultats ont été utilisés pour l'interprétation des expériences et pour l'alimentation des modèles aux échelles supérieures.

Après avoir réalisé cette étude de DFT+ U , nous nous sommes focalisé sur les améliorations

que l'on pouvait apporter à la description du combustible nucléaire avec des méthodes de modélisation plus précises. Pour cela nous avons réalisé trois études : l'inclusion du couplage spin-orbite, l'utilisation de fonctionnelles de corrélation non locale vdW-DF et la combinaison de la DFT avec la théorie de champ moyen dynamique.

Les calculs avec l'inclusion du couplage spin-orbite (CSO) ont nécessité une étude préliminaire pour déterminer la matrice d'occupation électronique de l'état fondamental afin d'utiliser la méthode du contrôle des matrices d'occupation électronique assurant la convergence des calculs DFT+ U vers l'état fondamental du système. Nous avons observé une différence entre les densités d'états obtenues avec et sans la prise en compte du couplage spin-orbite. Cette différence doit être due à la levée de dégénérescence des états $U-5f$. Cependant, aucune différence significative n'a été observée dans les propriétés structurales et élastiques du cristal obtenues avec et sans l'inclusion du CSO.

Nous avons ensuite utilisé les fonctionnelles de corrélation non locales vdW-DF (van der Waals density functional) développées pour améliorer la description des interactions non locales de type van der Waals. Les propriétés électroniques, structurales et élastiques du cristal d' UO_2 restent inchangées lorsque ces fonctionnelles non locales sont utilisées. Cependant, les énergies de formation de défauts et d'incorporation de produits de fission sont significativement affectées. Ces fonctionnelles doivent être utilisées pour améliorer les énergies des défauts et la description des gaz rares dans UO_2 .

Enfin, nous avons réalisé des calculs avec une méthode permettant de mieux prendre en compte les fortes corrélations électroniques : la combinaison de la DFT avec la DMFT. La structure électronique calculée dans la phase paramagnétique avec cette méthode est en meilleur accord avec les expériences que celles calculées avec les méthodes DFT standard et DFT+ U . Les propriétés structurales et élastiques ont également été calculées et sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons étudié la transition de phase fluorine-cotunnite à haute pression avec la méthode DFT+DMFT et nous avons comparé les résultats obtenus dans notre étude avec les autres méthodes de modélisation et les résultats expérimentaux. Les résultats de la méthode DFT+DMFT sont ceux qui se comparent le mieux avec les résultats expérimentaux.

Nous avons obtenu dans cette thèse un grand nombre de résultats permettant de mieux décrire les dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO_2 utiles pour interpréter les expériences. Les perspectives de ce travail sont cependant nombreuses. Tout d'abord, afin d'étudier des défauts plus volumineux dans le combustible nucléaire par calcul de structure électronique, il est nécessaire d'utiliser des supercellules plus grandes. En effet, les supercellules de 96 atomes (répétition de $2 \times 2 \times 2$ la maille élémentaire) sont vraisemblablement trop

petites pour étudier des amas de défaut plus volumineux que le bi-Schottky. Il est donc nécessaire d'utiliser des supercellules de 324 et 768 atomes (répétitions de respectivement 3x3x3 et 4x4x4 la maille unitaire). Ceci permettrait de renforcer le lien entre les calculs de structure électronique et les méthodes à l'échelle mésoscopique. La méthode DFT+DMFT a permis de prendre en compte la phase paramagnétique de l' UO_2 et les corrélations dynamiques des électrons 5*f*. Il est maintenant nécessaire d'étudier les défauts ponctuels dans UO_2 dans la phase paramagnétique avec cette méthode malgré les coûts de calcul élevés. Nous avons aussi montré que l'inclusion du couplage spin-orbite avait peu d'effet sur la description des propriétés électroniques, structurales et élastiques du cristal d' UO_2 . Il est toutefois encore nécessaire d'étudier son influence sur la formation de défauts ponctuels et l'insertion de produits de fission. Expérimentalement, l'étude de l'incorporation et de la diffusion des gaz rares à des stœchiométries bien contrôlées est nécessaire pour une comparaison plus poussée entre modélisation/expériences et pour renforcer le soutien des calculs de structure électronique à l'interprétation des données expérimentales. Il est de plus nécessaire, de calculer le pré-facteur D_0 du coefficient de diffusion par calcul de structure électronique afin de pouvoir comparer directement les expériences avec la modélisation. En effet, si une valeur de D_0 était connue par calcul de structure électronique, cela permettrait d'affiner l'ajustement des données brutes expérimentales pour déterminer l'énergie d'activation correspondante. La croissance des bulles de gaz pourrait aussi être étudiée *in situ* par microscope électronique en transmission (MET) pendant des recuits d'échantillons. Cette étude permettrait de déterminer la nature des défauts mis en jeu pour la formation de bulles de gaz ainsi que leur évolution en température. Enfin, l'application des méthodes de structure électronique utilisées dans cette thèse aux oxydes mixtes MOX (U,Pu) O_2 ou au combustible contenant des actinides mineurs doit être envisagée.

Annexe A

Tests de convergence pour les calculs

DFT+ U

La réalisation de tests de convergence des paramètres de calculs est une étape importante des calculs de structure électronique. En effet, ces tests de convergence sur différents paramètres, en particulier l'énergie de coupure et le nombre de points k permettent d'obtenir les paramètres optimum pour le ratio fiabilité des résultats par rapport au temps de calcul.

Pour représenter l'ensemble des électrons de valence de chaque atome d'un système donné et obtenir l'énergie de ce système on utilise un nombre fini d'ondes planes déterminé par une énergie de coupure spécifique comme expliqué dans le chapitre 2. Plus l'énergie de coupure est grande et plus les résultats sont précis, mais l'augmentation de cette énergie de coupure induit une augmentation importante du temps de calcul. Il est donc nécessaire de trouver la valeur optimale de l'énergie de coupure pour avoir des résultats fiables tout en conservant un temps de calcul raisonnable.

Tous les tests de convergence sont effectués avec une maille de 6 atomes afin d'imposer un ordre antiferromagnétique $1\vec{k}$ et avec la matrice de l'état fondamental de l' UO_2 . Tous les résultats sont ramenés à une maille d' UO_2 (3 atomes) dans les figures suivantes. Les résultats obtenus pour différentes énergies de coupure sont présentés sur la Figure A.1.

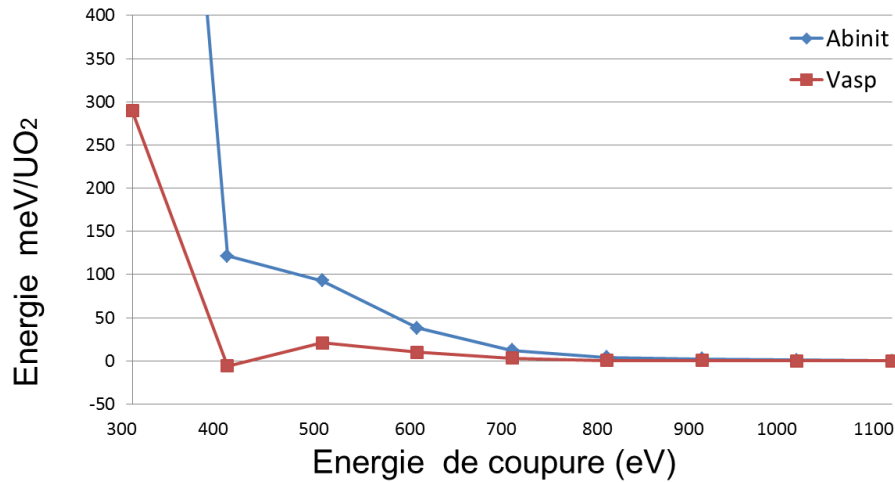


FIGURE A.1 – Convergence de l'énergie totale du système UO_2 dans la phase AFM $1\vec{k}$ en fonction de l'énergie de coupure.

Pour calculer l'énergie totale du système, il faut aussi faire une intégration de la densité électronique dans la première zone de Brillouin. Après discrétisation, l'intégration se transforme en une somme sur un ensemble de points k qui doit être suffisamment dense. A partir d'un certain nombre de points k , l'ajout de points supplémentaires dans la zone de Brillouin n'améliore pas significativement la valeur de l'énergie totale du système. On cherche alors, comme pour l'énergie de coupure, la valeur optimale du nombre de points k à utiliser. Les résultats obtenus pour différentes grilles de points k sont présentés sur la figure A.2.

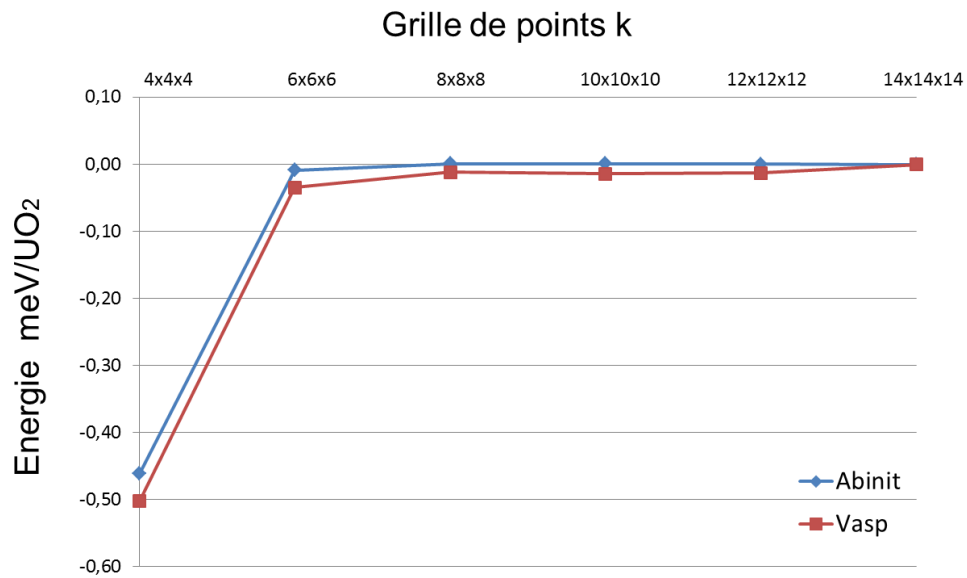


FIGURE A.2 – Convergence de l'énergie totale du système UO_2 dans la phase AFM en fonction de la grille de points k .

D'après ces résultats, une énergie de coupure de 500 eV est nécessaire pour les calculs avec le code de calcul VASP et une énergie de coupure de 700 eV pour le code de calcul ABINIT afin d'obtenir une énergie totale convergée à moins de 30 meV/ UO_2 . La différence d'énergie de coupure entre les deux codes de calcul vient de la différence des données PAW entre les deux codes de calculs. Une grille de points k de 8x8x8 a été choisie afin d'obtenir une énergie totale convergée à moins de 0,05 meV/ UO_2 pour les deux codes de calcul, ce qui permet d'obtenir des résultats fiables (paramètre de maille, module de compressibilité, énergies de formation, etc).

Annexe B

Tests de convergence pour les calculs DFT+DMFT

Afin de connaître le nombre de fréquences nécessaires pour bien représenter le système en DFT+DMFT, nous avons également réalisé des tests de convergence sur cette quantité. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure B.1.

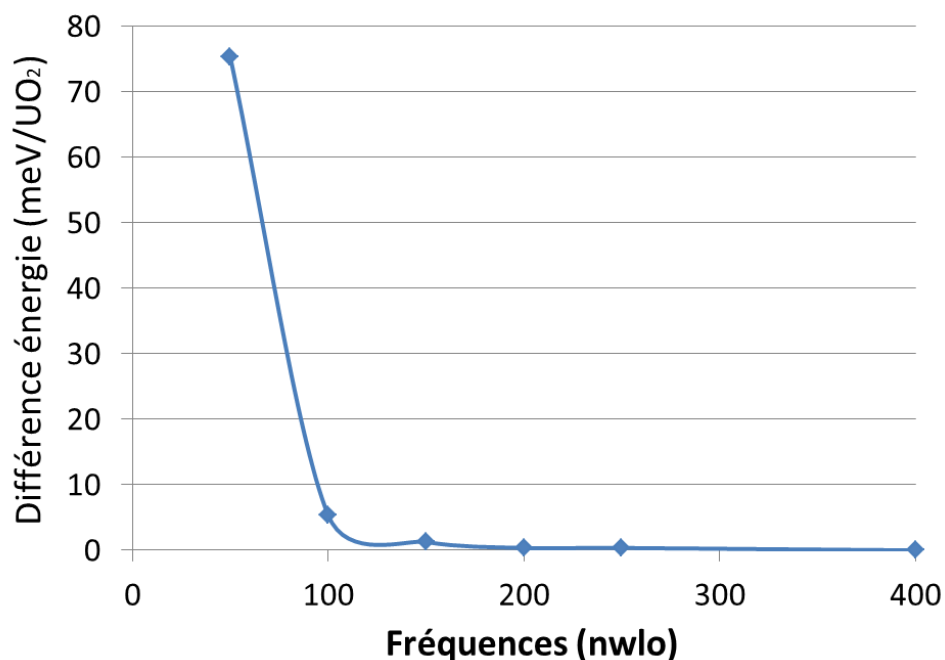


FIGURE B.1 – Convergence de l'énergie totale du système UO₂ dans la phase AFM en fonction du nombre de fréquences DMFT (nwlo).

D'après la Figure B.1, on remarque que le nombre de fréquences minimum permettant d'obtenir une énergie totale convergée à moins de 10 meV/UO₂ est de 100 fréquences. Nous avons adonc utilisé 100 fréquences pour les calculs DFT+DMFT.

Annexe C

Tests pour l'optimisation de la parallélisation des calculs DFT+ U

C.1 Introduction

Les ressources de calculs dans le monde suit la loi de Moore, c'est-à-dire que la puissance de calcul double environ tous les 18 mois [270]. Cette croissance de la puissance de calcul permet de faire des calculs plus précis sur des systèmes plus grands. L'augmentation actuelle de la puissance de calcul ne se fait cependant pas majoritairement par l'augmentation de la puissance des processeurs mais par l'augmentation du nombre de processeurs disponibles. L'utilisation d'un plus grand nombre de processeurs nécessite une efficacité importante de la parallélisation et de la communication entre les processeurs. Le gain apporté par la parallélisation des processeurs est illustrée sur la Figure C.1. Cette figure montre l'évolution de l'efficacité d'un calcul de DFT avec le code ABINIT sur une maille de 128 atomes de ZnO sur la machine Titane du TGCC.

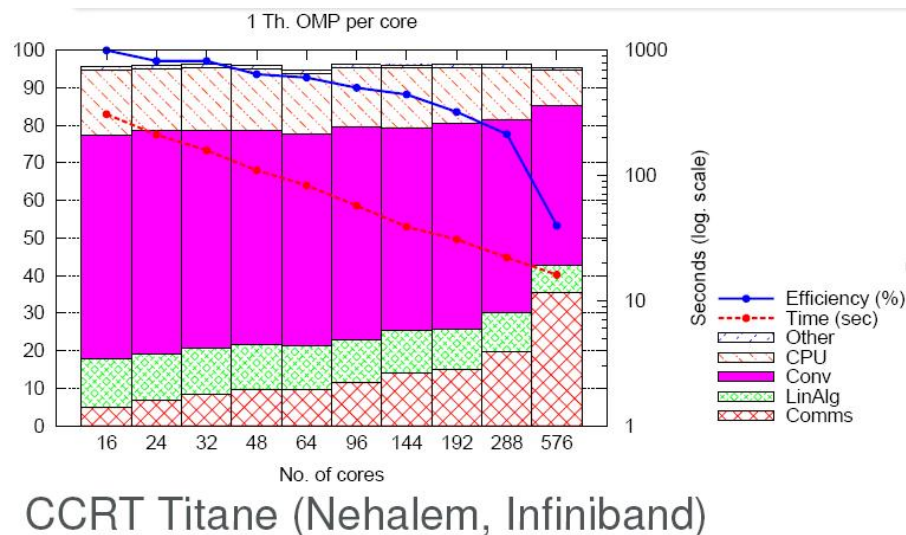


FIGURE C.1 – Gain en temps de calcul CPU en fonction du nombre de processeurs utilisés sur la machine Titane du TGCC sur une supercellule de 128 atomes de ZnO en DFT (<http://www-ccrt.cea.fr>).

On remarque tout d'abord sur cette figure que différentes contributions rentrent en compte dans le temps utilisé pour un calcul. L'efficacité du calcul diminue d'abord légèrement puis fortement lorsque le nombre de processeurs augmente (ligne et points bleus sur la figure C.1). Lorsque le nombre de processeurs utilisés pour un calcul augmente, le temps utilisé pour la convergence du calcul diminue peu (rectangles violets) alors que le temps pour la communication entre les processeurs augmente (rectangle quadrillés en rouge) jusqu'à ce qu'il devienne plus grand que le temps processeur utilisé pour la convergence du calcul (pour plus de 576 cœurs utilisés). Il est donc indispensable de connaître l'efficacité de parallélisation des codes

que nous utilisons pour optimiser le nombre de processeurs à utiliser en fonction de la taille de la supercellule, du nombre de bandes, du nombre de points k , etc. Cette partie présente les tests de parallélisation effectués sur les codes VASP et ABINIT sur le dioxyde d'uranium afin de déterminer le nombre optimum de processeurs permettant d'obtenir des résultats le plus rapidement possible et en utilisant le moins d'heures CPU.

C.2 Différence entre les différents calculateurs

Nous avons déterminé le nombre de processeurs optimal pour des calculs sur des supercellules de 96 atomes avec les différents calculateurs utilisés pendant cette thèse pour le code de calcul VASP. Les résultats sont présentés sur la figure C.2.

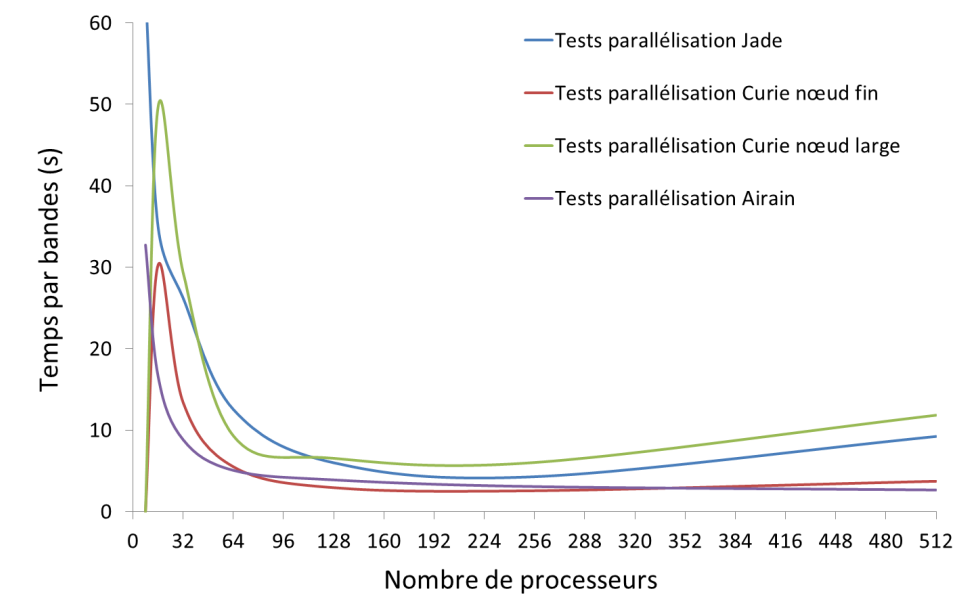


FIGURE C.2 – Efficacité du calcul : Temps par bandes en fonction du nombre de processeurs utilisés sur différents supercalculateurs : Jade (bleu), Curie nœud fins (rouge), Curie nœud larges (vert) et Airain (violet).

On remarque que le nombre de processeurs optimal à utiliser sur des supercellules de 96 atomes est de 64 pour tous les calculateurs excepté le calculateur Jade, où le nombre de processeurs optimal est entre 128 et 256 processeurs (ligne bleue). D'après cette figure, on remarque aussi que les calculateurs Jade et Curie "nœud larges" sont les plus lents pour réaliser les calculs et que les calculateurs Airain et Curie "nœud fins" sont les plus rapides. Par exemple, pour un nombre de processeur fixé à 64, le temps de calcul est deux fois plus élevé si le calculateur Curie "nœud large" est utilisé par rapport aux calculateurs Airain et Curie "nœud fins". Cette étude est très importante pour optimiser le temps de calcul nécessaire aux

différentes études que nous avons eu à réaliser, mais aussi pour évaluer le nombre d'heures nécessaires pour la réalisation de nos différents projets.

C.3 Différence entre les codes de calculs

Le nombre de processeurs optimal pour des calculs sur des supercellules de 96 atomes sur le supercalculateur Curie "nœud fins" avec les codes de calcul VASP et ABINIT a été déterminé. Les résultats sont présentés sur la figure C.3.

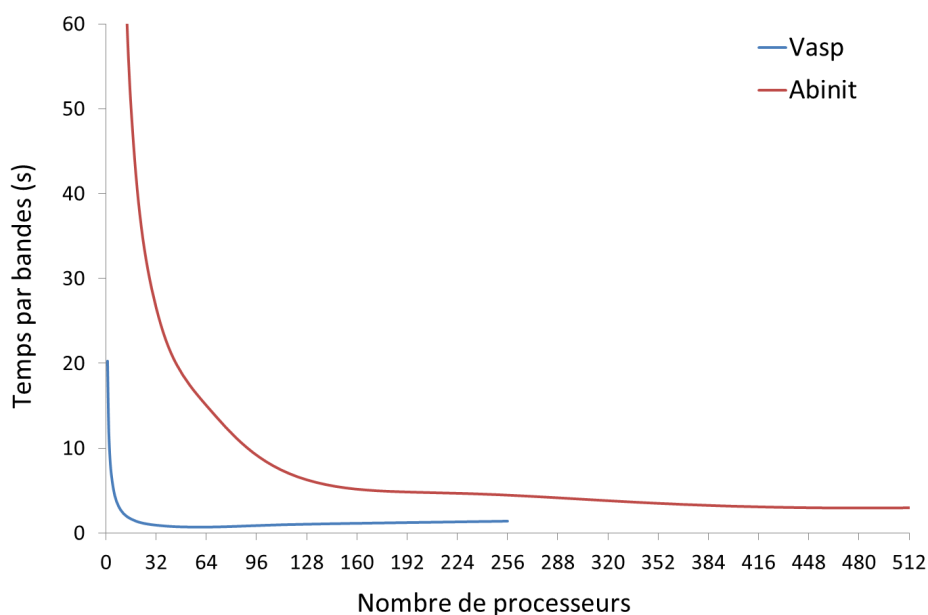


FIGURE C.3 – Efficacité du calcul pour le code de calcul VASP : Temps par bande en fonction du nombre de processeurs utilisés pour les codes de calcul VASP et ABINIT sur le calculateur Curie "nœud fins" : VASP (bleu) et ABINIT (rouge).

D'après ces résultats, nous avons déterminé que le nombre de processeurs optimal est de 64 processeurs avec le code de calcul VASP alors qu'il est de 128 processeurs pour le code de calcul ABINIT. De plus, le temps par bande est beaucoup plus élevé avec le code de calcul ABINIT par rapport au code de calcul VASP, ce qui veut dire que les temps de calcul totaux avec le code ABINIT seront plus élevés. Ceci a aussi été pris en compte lors de la réalisation des différents projets.

C.4 Application aux supercellules de 324 et 768 atomes

La perspective des calculs sur le combustible nucléaire UO_2 se trouve dans l'utilisation de supercellules de 324 et 768 atomes, afin d'accroître la fiabilité des énergies de défauts ou d'incorporation obtenues et de considérer des phases ou des défauts plus complexes comme U_4O_9 ou des amas de défauts ou de produits de fission. L'utilisation de supercalculateurs avec une architecture massivement parallèle (MPP) de type IBM Blue Gene, a permis récemment les premiers tests sur ces tailles de supercellules au LLCC. Cette architecture massivement parallèle permet de diminuer la consommation électrique par deux tout en multipliant la puissance de calcul par deux grâce à l'utilisation de processeurs à faibles fréquences (1,6 GHz). Nous avons déterminé le nombre de processeurs optimal avec le calculateur Curie du TGCC et avec le calculateur Turing de l'IDRIS pour des supercellules de 96, 324 et 768 atomes. Les résultats sont présentés sur la figure C.4.

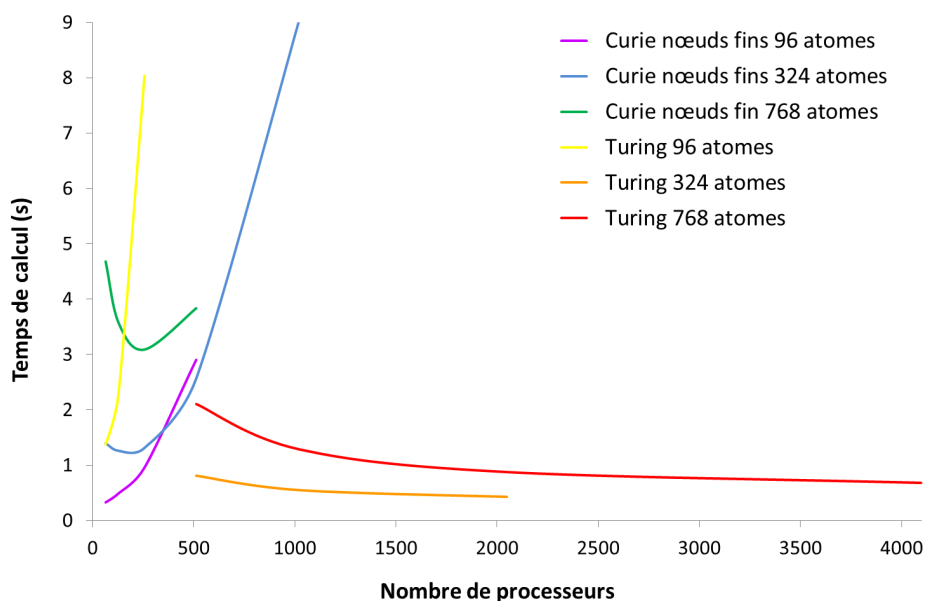


FIGURE C.4 – Efficacité du calcul pour différentes tailles de supercellules et différents supercalculateurs : Temps de calcul en fonction du nombre de processeurs utilisés sur différents supercalculateurs pour des supercellules de 96, 324 et 768 atomes. Curie "nœuds fins" : 96 atomes (violet), 324 atomes (bleu) et 768 atomes (vert). Turing : 96 atomes (jaune), 324 atomes (orange) et 768 atomes (rouge).

D'après cette figure, on remarque que le calculateur Curie "nœuds fins" n'est pas adapté pour des calculs sur des supercellules au-dessus de 96 atomes. En effet, le nombre de processeurs optimal pour une supercellule de 768 atomes est de 256 processeurs, ce qui n'est pas suffisant pour faire converger la structure cristalline en un temps raisonnable. Au contraire,

on remarque que le calculateur Turing de l'Ildris n'est quant à lui pas optimisé pour effectuer des calculs sur des supercellules petites. Par contre, lorsque les supercellules atteignent au moins 324 atomes, la parallélisation devient assez efficace. En effet, pour des supercellules de 324 atomes nous pouvons utiliser plus de 1024 processeurs et pour des supercellules de 768 atomes nous pouvons utiliser jusqu'à 2048 processeurs, ce qui permet de réaliser des calculs sur ce type de supercellules en des temps raisonnables. Les calculs sur d'énergies de formation de défauts ponctuels et d'incorporation de gaz de fission avec des supercellules de 324 et 768 atomes constituent une des perspectives importantes de ce travail. Suite à ces tests, une demande d'heures sur les supercalculateurs européens a été déposée et acceptée.

Bibliographie

- [1] S. Valin, Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié, Thèse de Doctorat (1999) .
- [2] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides : conception et comportement, Eyrolles, 1996.
- [3] L. Noirot, MARGARET : An advanced mechanistic model of fission gas behavior in nuclear fuel, Journal of Nuclear Science and Technology 43 (9) (2006) 1149–1160.
- [4] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, et al., First-principles computation of material properties : the ABINIT software project, Computational Materials Science 25 (3) (2002) 478–492.
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169–11186.
- [6] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B 47 (1993) 558–561.
- [7] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of *Ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15–50.
- [8] B. Amadon, F. Jollet, M. Torrent, γ and β cerium : LDA+ U calculations of ground-state parameters, Physical Review B 77 (15) (2008) 155104.
- [9] B. Amadon, A self-consistent DFT+ DMFT scheme in the projector augmented wave method : applications to cerium, Ce₂O₃ and Pu₂O₃ with the Hubbard I solver and comparison to DFT+ U , Journal of Physics : Condensed Matter 24 (7) (2012) 075604.
- [10] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, van der Waals density functional for general geometries, Physical Review Letters 92 (24) (2004) 246401.

- [11] D. Langreth, B. I. Lundqvist, S. D. Chakarova-Käck, V. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, A. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, A density functional for sparse matter, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21 (8) (2009) 084203.
- [12] J. Klimes, D. R. Bowler, A. Michaelides, Chemical accuracy for the van der Waals density functional, *Journal of Physics : Condensed Matter* 22 (2) (2010) 022201.
- [13] C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.-C. Dumas, S. Gosse, S. Chatain, F. D. Bruycker, R. J. Manara, D. and Konings, Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels : Description of the U–Pu–O–C systems, *Journal of Nuclear Materials* 419 (1) (2011) 145–167.
- [14] B. Willis, Neutron diffraction studies of the actinide oxides. II. Thermal motions of the atoms in uranium dioxide and thorium dioxide between room temperature and 1100K, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 274 (1356) (1963) 134–144.
- [15] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, Behavior of actinide dioxides under pressure : UO_2 and ThO_2 , *Physical Review B* 70 (1) (2004) 014113.
- [16] Q. Yin, A. Kutepov, K. Haule, G. Kotliar, S. Y. Savrasov, W. E. Pickett, Electronic correlation and transport properties of nuclear fuel materials, *Physical Review B* 84 (19) (2011) 195111.
- [17] D. Taylor, Thermal expansion data. II : Binary oxides with the fluorite and rutile structures, MO_2 , and the antiferite structure, M_2O , *British Ceramic Transactions Journal* 83 (1984) 32.
- [18] B.-T. Wang, P. Zhang, R. Lizàrraga, I. Di Marco, O. Eriksson, Phonon spectrum, thermodynamic properties, and pressure-temperature phase diagram of uranium dioxide, *Physical Review B* 88 (10) (2013) 104107.
- [19] T. Arima, K. Idemitsu, Y. Inagaki, Y. Tsujita, M. Kinoshita, E. Yakub, Evaluation of melting point of UO_2 by molecular dynamics simulation, *Journal of Nuclear Materials* 389 (1) (2009) 149–154.
- [20] P. Kelly, M. Brooks, Electronic structure and ground-state properties of the actinide dioxides, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics* 83 (7) (1987) 1189–1203.
- [21] E. J. Huber Jr, C. E. Holley Jr, Enthalpies of formation of triuranium octaoxide and uranium dioxide, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 1 (3) (1969) 267–272.

- [22] B. Dorado, P. Garcia, First-principles DFT+*U* modeling of actinide-based alloys : Application to paramagnetic phases of UO₂ and (U, Pu) mixed oxides, *Physical Review B* 87 (19) (2013) 195139.
- [23] D. Gryaznov, E. Heifets, E. Kotomin, *Ab initio* DFT+*U* study of He atom incorporation into UO₂ crystals, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 7241–7247.
- [24] T. Xiaofeng, G. Tao, J. Gang, H. Duanwei, X. Hongxing, The incorporation and solution of krypton in uranium dioxide : Density functional theory calculations, *Computational Materials Science* 54 (0) (2012) 188 – 194.
- [25] J. Yu, R. Devanathan, W. J. Weber, First-principles study of defects and phase transition in UO₂, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21 (43) (2009) 435401.
- [26] A. Becke, Exchange-correlation approximations in density-functional theory, *Advanced Series in Physical Chemistry* (1995) .
- [27] W. Koch, M. C. Holthausen, A chemist's guide to density functional theory, vol. 2, Wiley-Vch Weinheim, 2001.
- [28] Y. Baer, J. Schoenes, Electronic structure and Coulomb correlation energy in UO₂ single crystal, *Solid State Communications* 33 (8) (1980) 885–888.
- [29] H. Myers, T. Jonsson, R. Westin, Intrinsic semiconduction in uranium dioxide, *Solid State Communications* 2 (10) (1964) 321–322.
- [30] J. Bates, C. Hinman, T. Kawada, Electrical conductivity of uranium dioxide, *Journal of the American Ceramic Society* 50 (12) (1967) 652–656.
- [31] J. Killeen, The effect of niobium oxide additions on the electrical conductivity of UO₂, *Journal of Nuclear Materials* 88 (2) (1980) 185–192.
- [32] S.-W. Yu, J. Tobin, J. Crowhurst, S. Sharma, J. Dewhurst, P. Olalde-Velasco, W. Yang, W. Siekhaus, f-f origin of the insulating state in uranium dioxide : X-ray absorption experiments and first-principles calculations, *Physical Review B* 83 (16) (2011) 165102.
- [33] F. Jollet, T. Petit, S. Gota, N. Thromat, M. Gautier-Soyer, A. Pasturel, The electronic structure of uranium dioxide : an oxygen K-edge X-ray absorption study, *Journal of Physics : Condensed Matter* 9 (43) (1997) 9393.
- [34] R. Caciuffo, G. Amoretti, P. Santini, G. Lander, J. Kulda, P. d. V. Du Plessis, Magnetic excitations and dynamical Jahn-Teller distortions in UO₂, *Physical Review B* 59 (21) (1999) 13892.

- [35] J. Wachtman Jr, M. Wheat, H. Anderson, J. Bates, Elastic constants of single crystal UO_2 at 25°C, *Journal of Nuclear Materials* 16 (1) (1965) 39–41.
- [36] M. Marlowe, High temperature isothermal elastic moduli of UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 33 (2) (1969) 242–244.
- [37] I. Fritz, Elastic properties of UO_2 at high pressure, *Journal of Applied Physics* 47 (10) (2008) 4353–4358.
- [38] U. Benedict, G. Andreetti, J. Fournier, A. Waintal, X-ray powder diffraction study of the high pressure behaviour of uranium dioxide, *Journal de Physique Lettres* 43 (6) (1982) 171–177.
- [39] D. Andersson, J. Lezama, B. Uberuaga, C. Deo, S. Conradson, Cooperativity among defect sites in AO_{2+x} and A_4O_9 (A= U, Np, Pu) : density functional calculations, *Physical Review B* 79 (2) (2009) 024110.
- [40] P. Zhang, B.-T. Wang, X.-G. Zhao, Ground-state properties and high-pressure behavior of plutonium dioxide : density functional theory calculations, *Physical Review B* 82 (14) (2010) 144110.
- [41] A. Devey, First principles calculation of the elastic constants and phonon modes of UO_2 using GGA+ U with orbital occupancy control, *Journal of Nuclear Materials* 412 (3) (2011) 301–307.
- [42] Y. Yun, K. Park, H. Kim, *Ab Initio* calculations of strongly correlated electrons : antiferromagnetic ground state of UO_2 , *Nuclear Engineering and Technology* 37 (3) (2005) 293.
- [43] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+ U study, *Physical Review B* 57 (3) (1998) 1505–1509.
- [44] B. Dorado, B. Amadon, M. Freyss, M. Bertolus, DFT+ U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide, *Physical Review B* 79 (23) (2009) 235125.
- [45] M. Sanati, R. Albers, T. Lookman, A. Saxena, Elastic constants, phonon density of states, and thermal properties of UO_2 , *Physical Review B* 84 (1) (2011) 014116.
- [46] O. G. Brandt, C. T. Walker, Temperature dependence of elastic constants and thermal expansion for UO_2 , *Physical Review Letters* 18 (1) (1967) 11.
- [47] S. Allen Jr, Far-Infrared Spin-Wave and Anomalous Phonon Absorption in Antiferromagnetic Uranium Dioxide, *Journal of Applied Physics* 38 (3) (1967) 1478–1479.

- [48] G. Dolling, B. Powell, P. Martel, Nature of the martensitic transformation in sodium, Canadian Journal of Physics 46 (15) (1968) 1727–1729.
- [49] J. Schoenes, Electronic transitions, crystal field effects and phonons in UO_2 , Physics Reports 63 (6) (1980) 301 – 336.
- [50] J. W. Pang, W. J. Buyers, A. Chernatynskiy, M. D. Lumsden, B. C. Larson, S. R. Phillpot, Phonon lifetime investigation of anharmonicity and thermal conductivity of UO_2 by neutron scattering and theory, Physical Review Letters 110 (15) (2013) 157401.
- [51] Q. Yin, S. Y. Savrasov, Origin of low thermal conductivity in nuclear fuels, Physical review letters 100 (22) (2008) 225504.
- [52] M. Fine, L. Brown, H. Marcus, Elastic constants versus melting temperature in metals, Scripta Metallurgica 18 (9) (1984) 951–956.
- [53] W. Jones, J. Gordon, E. Long, The heat capacities of uranium, uranium trioxide, and uranium dioxide from 15 K to 300 K, The Journal of Chemical Physics 20 (4) (2004) 695–699.
- [54] H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita, Structural behavior of uranium dioxide under pressure by LSDA+ U calculations, Physical Review B 75 (5) (2007) 054111.
- [55] T. G. Desai, B. P. Uberuaga, Stress-induced phase transformation in nanocrystalline UO_2 , Scripta Materialia 60 (10) (2009) 878–881.
- [56] P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, R. Caciuffo, N. Magnani, G. H. Lander, Multipolar interactions in f-electron systems : The paradigm of actinide dioxides, Reviews of Modern Physics 81 (2009) 807–863.
- [57] E. Blackburn, R. Caciuffo, N. Magnani, P. Santini, P. Brown, M. Enderle, G. Lander, Spherical neutron spin polarimetry of anisotropic magnetic fluctuations in UO_2 , Physical Review B 72 (18) (2005) 184411.
- [58] S. Wilkins, R. Caciuffo, C. Detlefs, J. Rebizant, E. Colineau, F. Wastin, G. Lander, Direct observation of electric-quadrupolar order in UO_2 , Physical Review B 73 (6) (2006) 060406.
- [59] D. Ippolito, L. Martinelli, G. Bevilacqua, Dynamical Jahn-Teller effect on UO_2 , Physical Review B 71 (6) (2005) 064419.

- [60] B. Dorado, Étude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations, Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille (2010) .
- [61] B. Frazer, G. Shirane, D. Cox, C. Olsen, Neutron-diffraction study of antiferromagnetism in UO_2 , *Physical Review* 140 (4A) (1965) A1448.
- [62] J. Faber Jr, G. Lander, Neutron diffraction study of UO_2 : antiferromagnetic state, *Physical Review B* 14 (3) (1976) 1151.
- [63] S. Allen, Spin-lattice interaction in UO_2 . I. Theory of the first-order phase transition, *Physical Review* 166 (1968) 530.
- [64] S. Allen, Spin-lattice interaction in UO_2 . II. Theory of the first-order phase transition, *Physical Review* 167 (2) (1968) 492.
- [65] J. Faber Jr, G. Lander, B. Cooper, Neutron-diffraction study of UO_2 : observation of an internal distortion, *Physical Review Letters* 35 (26) (1975) 1770.
- [66] P. Burlet, J. Rossat-Mignod, O. Vogt, J. Spirlet, J. Rebivart, et al., Neutron diffraction on actinides, *Journal of the Less Common Metals* 121 (1986) 121–139.
- [67] K. Ikushima, S. Tsutsui, Y. Haga, H. Yasuoka, R. Walstedt, N. Masaki, A. Nakamura, S. Nasu, Y. Onuki, First-order phase transition in UO_2 : ^{235}U and ^{17}O NMR study, *Physical Review B* 63 (10) (2001) 104404.
- [68] F. Gronvold, N. J. Kveseth, A. Sveen, J. Tich, et al., Thermodynamics of the UO_{2+x} phase I. Heat capacities of $\text{UO}_{2.017}$ and $\text{UO}_{2.254}$ from 300 to 1000 K and electronic contributions, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2 (5) (1970) 665–679.
- [69] J. J. Huntzicker, E. F. Westrum Jr, The magnetic transition, heat capacity, and thermodynamic properties of uranium dioxide from 5 to 350 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 3 (1) (1971) 61–76.
- [70] T. Benjamin, G. Zou, H. Mao, P. Bell, Carnegie Institution of Washington, Yearbook 80 (1981) 280.
- [71] J.-P. Dancausse, E. Gering, S. Heathman, U. Benedict, Pressure-induced phase transition in ThO_2 and PuO_2 , *High Pressure Research* 2 (5-6) (1990) 381–389.
- [72] H. X. Song, H. Y. Geng, Q. Wu, Pressure-induced group-subgroup phase transitions and post-cotunnite phases in actinide dioxides, *Physical Review B* 85 (6) (2012) 064110.

- [73] S. D. Conradson, D. Manara, F. Wastin, D. L. Clark, G. H. Lander, L. A. Morales, J. Rebizant, V. V. Rondinella, Local structure and charge distribution in the UO_2 - U_4O_9 system, *Inorganic Chemistry* 43 (22) (2004) 6922–6935.
- [74] R. McEachern, P. Taylor, A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400 °C, *Journal of Nuclear Materials* 254 (2) (1998) 87–121.
- [75] F. Garrido, A. Hannon, R. Ibberson, L. Nowicki, B. Willis, Neutron diffraction studies of U_4O_9 : Comparison with EXAFS results, *Inorganic chemistry* 45 (20) (2006) 8408–8413.
- [76] B. Willis, The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) 88–90.
- [77] B. D. Hanson, The burnup dependence of light water reactor spent fuel oxidation, Pacific Northwest National Lab., Richland, WA (United States) (1998) .
- [78] P.-Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, Progress in the thermodynamic modelling of the O–U binary system, *Journal of Nuclear Materials* 303 (1) (2002) 1–28.
- [79] B. Loopstra, The structure of U_3O_8 , *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 26 (5) (1970) 656–657.
- [80] T. Wiss, H. Matzke, C. Trautmann, M. Toulemonde, S. Klaumünzer, Radiation damage in UO_2 by swift heavy ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 122 (3) (1997) 583–588.
- [81] H. Matzke, P. Lucuta, T. Wiss, Swift heavy ion and fission damage effects in UO_2 , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 166 (2000) 920–926.
- [82] D. Lesueur, A. Dunlop, Damage creation via electronic excitations in metallic targets part II : A theoretical model, *Radiation Effects and Defects in Solids* 126 (1-4) (1993) 163–172.
- [83] J. Soullard, Contribution to the study of structural defects in uranium dioxide, Thèse de Doctorat (1977) .
- [84] J. Soullard, High voltage electron microscope observations of UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 135 (2) (1985) 190–196.
- [85] L. Van Brutzel, J.-M. Delaye, D. Ghaleb, M. Rarivomanantsoa, Molecular dynamics studies of displacement cascades in the uranium dioxide matrix, *Philosophical Magazine* 83 (36) (2003) 4083–4101.

- [86] G. Martin, S. Maillard, L. Van Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, C. Valot, A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 385 (2) (2009) 351–357.
- [87] G. Martin, P. Garcia, L. Van Brutzel, B. Dorado, S. Maillard, Effect of the cascade energy on defect production in uranium dioxide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 269 (14) (2011) 1727–1730.
- [88] M.-F. Barthe, H. Labrim, A. Gentils, P. Desgardin, C. Corbel, S. Esnouf, J. Piron, Positron annihilation characteristics in UO_2 : for lattice and vacancy defects induced by electron irradiation, *physica status solidi (c)* 4 (10) (2007) 3627–3632.
- [89] P. Garcia, M. Fraczekiewicz, C. Davoisne, G. Carlot, B. Pasquet, G. Baldinozzi, D. Siméone, C. Petot, Oxygen diffusion in relation to p-type doping in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 400 (2) (2010) 112 – 118.
- [90] C. Catlow, Point defect and electronic properties of uranium dioxide, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 353 (1675) (1977) 533–561.
- [91] J.-P. Crocombette, D. Torumba, A. Chartier, Charge states of point defects in uranium oxide calculated with a local hybrid functional for correlated electrons, *Physical Review B* 83 (18) (2011) 184107.
- [92] M. Freyss, T. Petit, J.-P. Crocombette, Point defects in uranium dioxide : *Ab initio* pseudopotential approach in the generalized gradient approximation, *Journal of Nuclear Materials* 347 (1–2) (2005) 44 – 51.
- [93] B. Dorado, G. Jomard, M. Freyss, M. Bertolus, Stability of oxygen point defects in UO_2 by first-principles DFT+ U calculations : Occupation matrix control and Jahn-Teller distortion, *Physical Review B* 82 (3) (2010) 035114.
- [94] P. Nerikar, T. Watanabe, J. S. Tulenko, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, Energetics of intrinsic point defects in uranium dioxide from electronic-structure calculations, *Journal of Nuclear Materials* 384 (1) (2009) 61 – 69.
- [95] J.-P. Crocombette, Influence of charge states on energies of point defects and clusters in uranium dioxide, *Physical Review B* 85 (2012) 144101.

- [96] B. Dorado, D. A. Andersson, C. R. Stanek, M. Bertolus, B. P. Uberuaga, G. Martin, M. Freyss, P. Garcia, First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide, *Physical Review B* 86 (2012) 035110.
- [97] M. Iwasawa, Y. Chen, Y. Kaneta, T. Ohnuma, H.-Y. Geng, M. Kinoshita, First-principles calculation of point defects in uranium dioxide, *Materials Transactions* 47 (11) (2006) 2651–2657.
- [98] E. Barsis, A. Taylor, F- Vacancy Conductivity in BaF₂ Crystals, *The Journal of Chemical Physics* 48 (10) (2003) 4357–4361.
- [99] W. Bollmann, P. Görlich, W. Hauk, H. Mothes, Ionic conduction of pure and doped CaF₂ and SrF₂ crystals, *Physica Status Solidi (a)* 2 (1) (1970) 157–170.
- [100] J. Whitton, H. Matzke, The effect of crystallinity and bombardment dose on the penetration of 40-keV xenon ions in ionic crystals and ceramics, *Canadian Journal of Physics* 44 (11) (1966) 2905–2914.
- [101] M. Bertolus, M. Freyss, G. Martin, B. Dorado, L. Van Brutzel, A. Chartier, R. Grimes, D. Parfitt, C. Bishop, M. Krack, F. Devynck, K. Govers, Development and assessment of atomistic modelling methods for the investigation of fuel materials under operational conditions, F-BRIDGE Deliverable D-221 (2010) .
- [102] J.-P. Crocombette, F. Jollet, L. T. Nga, T. Petit, Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide, *Physical Review B* 64 (10) (2001) 104107.
- [103] D. Andersson, B. Uberuaga, P. Nerikar, C. Unal, C. Stanek, U and Xe transport in UO_{2±x} : density functional theory calculations, *Physical Review B* 84 (5) (2011) 054105.
- [104] K. Clausen, W. Hayes, J. E. Macdonald, R. Osborn, M. T. Hutchings, Observation of oxygen Frenkel disorder in uranium dioxide above 2000 K by use of neutron-scattering techniques, *Physical Review Letter* 52 (1984) 1238–1241.
- [105] G. E. Murch, C. R. A. Catlow, Oxygen diffusion in UO₂, ThO₂ and PuO₂. A review, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* 83 (1987) 1157–1169.
- [106] H. Matzke, Atomic transport properties in UO₂ and mixed oxides (U, Pu)O₂, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics* 83 (7) (1987) 1121–1142.
- [107] H. Matzke, Atomic mechanisms of mass transport in ceramic nuclear fuel materials, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 86* (8) (1990) 1243–1256.

- [108] D. Staicu, T. Wiss, V. Rondinella, J. Hiernaut, R. Konings, C. Ronchi, Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels, *Journal of Nuclear Materials* 397 (1–3) (2010) 8 – 18.
- [109] R. Konings, O. Benes, The heat capacity of NpO_2 at high temperatures : The effect of oxygen Frenkel pair formation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (5) (2013) 653 – 655.
- [110] B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus, An atomistic approach to self-diffusion in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 400 (2) (2010) 103–106.
- [111] B. Dorado, P. Garcia, G. Carlot, C. Davoisne, M. Fraczekiewicz, B. Pasquet, M. Freyss, C. Valot, G. Baldinozzi, D. Siméone, M. Bertolus, First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide, *Physical Review B* 83 (2011) 035126.
- [112] A. Auskern, J. Belle, Oxygen ion self-diffusion in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 3 (3) (1961) 267–276.
- [113] W. Dornelas, P. Lacombe, Application de la diffusion sous champ électrique entre 900 et 1100 °C à la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'uranium UO_2 , *Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences série C* 265 (6) (1967) 359.
- [114] J. Belle, Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide (a review), *Journal of Nuclear Materials* 30 (1) (1969) 3–15.
- [115] J. Marin, P. Contamin, Uranium and oxygen self-diffusion in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 30 (1) (1969) 16–25.
- [116] D. Reimann, T. Lundy, Diffusion of ^{233}U in UO_2 , *Journal of the American Ceramic Society* 52 (9) (1969) 511–512.
- [117] P. Contamin, J. Bacmann, J. Marin, Autodiffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium surstoechiométrique, *Journal of Nuclear Materials* 42 (1) (1972) 54–64.
- [118] G. Murch, D. Bradhurst, H. De Bruin, Oxygen self-diffusion in non-stoichiometric uranium dioxide, *Philosophical Magazine* 32 (6) (1975) 1141–1150.
- [119] K. Kim, D. Olander, Oxygen diffusion in UO_{2-x} , *Journal of Nuclear Materials* 102 (1) (1981) 192–199.

- [120] A. Sabioni, W. Ferraz, F. Millot, First study of uranium self-diffusion in UO_2 by SIMS, *Journal of Nuclear Materials* 257 (2) (1998) 180–184.
- [121] A. Lidiard, Self-diffusion of uranium in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 19 (1) (1966) 106–108.
- [122] H. Matzke, H. Blank, R. Lindner, Plutonium and other Actinides, in : *Proc. Int. Conf. 5th*, ed. H. Blank and R. Linder, North Holland, 801–831, 1976.
- [123] H. Matzke, Gas release mechanisms in UO_2 —a critical review, *Radiation Effects* 53 (3-4) (1980) 219–242.
- [124] P. Garcia, P. Martin, G. Carlot, M. Castelier, E. and Ripert, C. Sabathier, C. Valot, F. D’acapito, J. Hazemann, O. Proux, A study of xenon aggregates in uranium dioxide using X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials* 352 (1) (2006) 136–143.
- [125] A. E. Thompson, C. Wolverton, First-principles study of noble gas impurities and defects in UO_2 , *Physical Review B* 84 (13) (2011) 134111.
- [126] G. Brillant, F. Gupta, A. Pasturel, Fission products stability in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 412 (1) (2011) 170–176.
- [127] T. Petit, G. Jomard, C. Lemaignan, B. Bigot, A. Pasturel, Location of krypton atoms in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 275 (1) (1999) 119 – 123.
- [128] J.-P. Crocombette, *Ab initio* energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 305 (1) (2002) 29–36.
- [129] M. Billaux, M. Lippens, D. Boulanger, H. Nidifi, IAEA, Vienna (1989) 182.
- [130] D. Roudil, X. Deschanel, P. Trocellier, C. Jégou, S. Peugeot, J.-M. Bart, Helium thermal diffusion in a uranium dioxide matrix, *Journal of Nuclear Materials* 325 (2) (2004) 148–158.
- [131] S. Guilbert, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, M.-F. Barthe, P. Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J. Piron, J.-M. Gras, He migration in implanted UO_2 sintered disks, *Journal of Nuclear Materials* 327 (2) (2004) 88–96.
- [132] C. Ronchi, J. Hiernaut, Helium diffusion in uranium and plutonium oxides, *Journal of Nuclear Materials* 325 (1) (2004) 1–12.
- [133] F. Garrido, A. Gentils, L. Thomé, On the use of ion beams for the selection of radioactive waste matrices, *Surface and Coatings Technology* 196 (1) (2005) 63–68.

- [134] T. Sauvage, H. Erramli, S. Guilbert, L. Vincent, M.-F. Barthe, P. Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J. Piron, F. Labohm, Profile measurements of helium implanted in UO_2 sintered pellets by using the $^3\text{He}(\text{d}, \alpha)^1\text{H}$ nuclear reaction analysis technique, *Journal of Nuclear Materials* 327 (2) (2004) 159–164.
- [135] G. Sattonnay, F. Garrido, L. Thomé, Behaviour of helium in UO_2 single crystals : a transmission electron microscopy investigation, *Philosophical Magazine Letters* 84 (2) (2004) 109–115.
- [136] R. W. Grimes, R. H. Miller, C. Catlow, The behaviour of helium in UO_2 : Solution and migration energies, *Journal of Nuclear Materials* 172 (1) (1990) 123–125.
- [137] Y. Yun, O. Eriksson, P. M. Oppeneer, Theory of He trapping, diffusion, and clustering in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 385 (3) (2009) 510–516.
- [138] S. E. Donnelly, J. H. Evans, *Fundamental aspects of inert gases in solids*, vol. 279, Springer, 1991.
- [139] M. Freyss, N. Vergnet, T. Petit, *Ab initio* modeling of the behavior of helium and xenon in actinide dioxide nuclear fuels, *Journal of Nuclear Materials* 352 (1) (2006) 144–150.
- [140] T. Petit, M. Freyss, P. Garcia, P. Martin, M. Ripert, J.-P. Crocombette, F. Jollet, Molecular modelling of transmutation fuels and targets, *Journal of Nuclear Materials* 320 (1) (2003) 133–137.
- [141] G. Martin, Etude et modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2007) .
- [142] H. J. Matzke, *Diffusion Processes in Nuclear Materials*, edited by R. P. Agarwala, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [143] W. Miekeley, F. Felix, Effect of stoichiometry on diffusion of xenon in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 42 (3) (1972) 297–306.
- [144] R. Lindner, H. Matzke, Diffusion of radioactive noble gases in uranium oxides and uranium monocarbide, *Z. Naturforsch.* 14 (1959) 1074–1077.
- [145] A. Michel, C. Sabathier, G. Carlot, O. Kaïtasov, S. Bouffard, P. Garcia, C. Valot, An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO_2 , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 272 (2012) 218–221.

- [146] P. Martin, P. Garcia, G. Carlot, C. Sabathier, C. Valot, V. Nassif, O. Proux, J.-L. Hazemann, XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 266 (12) (2008) 2887–2891.
- [147] C. Sabathier, L. Vincent, P. Garcia, F. Garrido, G. Carlot, L. Thome, P. Martin, C. Valot, In situ TEM study of temperature-induced fission product precipitation in UO_2 , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 266 (12) (2008) 3027–3032.
- [148] P. Nerikar, D. Parfitt, L. C. Trujillo, D. Andersson, C. Unal, S. Sinnott, R. Grimes, B. Uberuaga, C. Stanek, Segregation of xenon to dislocations and grain boundaries in uranium dioxide, *Physical Review B* 84 (17) (2011) 174105.
- [149] C. Stanek, M. Bradford, R. Grimes, Segregation of Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{4+} and Zr^{4+} to UO_2 surfaces, *Journal of Physics : Condensed Matter* 16 (27) (2004) S2699.
- [150] R. Ball, R. Grimes, Diffusion of xenon in UO_2 , *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86 (8) (1990) 1257–1261.
- [151] Y. Yun, H. Kim, H. Kim, K. Park, Atomic diffusion mechanism of Xe in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 378 (1) (2008) 40–44.
- [152] H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita, Q. Wu, Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations, *Physical Review B* 82 (9) (2010) 094106.
- [153] X.-Y. Liu, B. Uberuaga, D. Andersson, C. Stanek, K. Sickafus, Mechanism for transient migration of xenon in UO_2 , *Applied Physics Letters* 98 (15) (2011) 151902.
- [154] X.-Y. Liu, D. Andersson, B. Uberuaga, First-principles DFT modeling of nuclear fuel materials, *Journal of Materials Science* 47 (21) (2012) 7367–7384.
- [155] A. Thompson, C. Wolverton, Pathway and energetics of xenon migration in uranium dioxide, *Physical Review B* 87 (10) (2013) 104105.
- [156] D. Andersson, P. Garcia, X.-Y. Liu, G. Pastore, M. Tonks, P. Millett, B. Dorado, D. Gaston, D. Andrs, R. Williamson, R. Martineau, B. Uberuaga, C. Stanek, Atomistic modeling of intrinsic and radiation-enhanced fission gas (Xe) diffusion in UO_2 : Implications for nuclear fuel performance modeling, *Journal of Nuclear Materials* 451 (1–3) (2014) 225 – 242.

- [157] A. Chartier, L. Van Brutzel, M. Freyss, Atomistic study of stability of xenon nanoclusters in uranium oxide, *Physical Review B* 81 (17) (2010) 174111.
- [158] Y. Yun, O. Eriksson, P. M. Oppeneer, H. Kim, K. Park, First-principles theory for helium and xenon diffusion in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 385 (2) (2009) 364–367.
- [159] D. Davies, G. Long, The emission of xenon-133 from lightly irradiated uranium dioxide spheroids and powders, Tech. Rep., United Kingdom Atomic Energy Authority. Research Group. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks, England (United Kingdom), 1963.
- [160] R. Cornell, The growth of fission gas bubbles in irradiated uranium dioxide, *Philosophical Magazine* 19 (159) (1969) 539–554.
- [161] K. Kaimal, M. Naik, A. Paul, Temperature dependence of diffusivity of xenon in high dose irradiated UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 168 (1) (1989) 188–190.
- [162] A. Michel, Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles, Thèse de Doctorat (2011) .
- [163] A. Auskern, The diffusion of krypton-85 from uranium dioxide powder, US Report WAPDTM-185 (1960) .
- [164] C. Catlow, Fission gas diffusion in uranium dioxide, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 364 (1719) (1978) 473–497.
- [165] R. Skorek, S. Maillard, A. Michel, G. Carlot, E. Gilabert, T. Jourdan, Modelling fission gas bubble distribution in UO_2 323 (2012) 209–214.
- [166] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I , *Physical Review B* 44 (3) (1991) 943.
- [167] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of Chemical Physics* 118 (18) (2003) 8207–8215.
- [168] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *The Journal of Chemical Physics* 105 (22) (1996) 9982–9985.
- [169] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. Oudovenko, O. Parcollet, C. Marianetti, Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory, *Reviews of Modern Physics* 78 (3) (2006) 865.

- [170] P. Fulde, Introduction, in : Electron correlations in molecules and solids, Springer, 1–4, 1995.
- [171] T. Ziegler, Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics, Chemical Reviews 91 (5) (1991) 651–667.
- [172] T. Ziegler, The 1994 Alcan Award Lecture Density functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics. Beating the heavy metal blues with DFT, Canadian Journal of Chemistry 73 (6) (1995) 743–761.
- [173] L. Thomas, On the capture of electrons by swiftly moving electrified particles, Proceedings of the Royal Society of London. Series A 114 (768) (1927) 561–576.
- [174] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome, Rend. Accad. Naz. Lincei 6 (602-607) (1927) 32.
- [175] W. Hohenberg, P. and Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical review 136 (3B) (1964) B864.
- [176] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review 140 (4A) (1965) A1133.
- [177] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical Review A 38 (6) (1988) 3098.
- [178] E. Wigner, On the interaction of electrons in metals, Physical Review 46 (11) (1934) 1002.
- [179] D. M. Ceperley, B. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, Physical Review Letters 45 (7) (1980) 566.
- [180] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B 37 (2) (1988) 785.
- [181] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Physical Review Letters 77 (18) (1996) 3865.
- [182] J. P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Physical Review B 46 (11) (1992) 6671.
- [183] F. Iori, M. Gatti, A. Rubio, Role of nonlocal exchange in the electronic structure of correlated oxides, Physical Review B 85 (11) (2012) 115129.

- [184] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Erratum : Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)], Journal of Chemical Physics 124 (21) (2006) 9906.
- [185] E. Ylvisaker, W. E. Pickett, K. Koepernik, Anisotropy and magnetism in the LSDA+*U* method, Physical Review B 79 (3) (2009) 035103.
- [186] F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon, J. Crocombette, D. Torumba, Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism : Study of multiple minima for actinide oxides, Physical Review B 80 (23) (2009) 235109.
- [187] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Covalency in the actinide dioxides : Systematic study of the electronic properties using screened hybrid density functional theory, Physical Review B 76 (3) (2007) 033101.
- [188] P. Novák, J. Kunes, L. Chaput, W. Pickett, Exact exchange for correlated electrons, Physica Status Solidi (b) 243 (3) (2006) 563–572.
- [189] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Physical Review B 23 (10) (1981) 5048.
- [190] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. Temmerman, First-principles calculations of PuO_{2±x}, Science 301 (5632) (2003) 498–501.
- [191] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, G. M. Stocks, Electronic structure and ionicity of actinide oxides from first principles, Physical Review B 81 (4) (2010) 045108.
- [192] A. Lichtenstein, M. Katsnelson, *Ab initio* calculations of quasiparticle band structure in correlated systems : LDA++ approach, Physical Review B 57 (12) (1998) 6884.
- [193] F. Gupta, G. Brillant, A. Pasturel, Correlation effects and energetics of point defects in uranium dioxide : a first principle investigation, Philosophical Magazine 87 (17) (2007) 2561–2569.
- [194] P. Tiwary, A. van de Walle, N. Gronbech-Jensen, *Ab initio* construction of interatomic potentials for uranium dioxide across all interatomic distances, Phys. Rev. B 80 (2009) 174302.
- [195] G. Jomard, B. Amadon, F. Bottin, M. Torrent, Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles, Physical Review B 78 (7) (2008) 075125.

- [196] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+ U method, *Physical Review B* 71 (3) (2005) 035105.
- [197] B. Meredig, A. Thompson, H. Hansen, C. Wolverton, A. Van de Walle, Method for locating low-energy solutions within DFT+ U , *Physical Review B* 82 (19) (2010) 195128.
- [198] D. Gryaznov, E. Heifets, E. Kotomin, The first-principles treatment of the electron-correlation and spin-orbital effects in uranium mononitride nuclear fuels, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (13) (2012) 4482–4490.
- [199] F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann, A. Lichtenstein, Frequency-dependent local interactions and low-energy effective models from electronic structure calculations, *Physical Review B* 70 (19) (2004) 195104.
- [200] F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, U. Schönberger, Calculations of Hubbard U from first-principles, *Physical Review B* 74 (12) (2006) 125106.
- [201] B. Amadon, T. Applencourt, F. Bruneval, Screened Coulomb interaction calculations : cRPA implementation and applications to dynamical screening and self-consistency in uranium dioxide and cerium, *Physical Review B* 89 (12) (2014) 125110.
- [202] A. Kotani, H. Ogasawara, Theory of core-level spectroscopy in actinide systems, *Physica B : Condensed Matter* 186 (1993) 16–20.
- [203] M. Bertolus, M. Major, V. Brenner, Assessment of density functional theory for bonds formed between rare gases and open-shell atoms : a computational study of small molecules containing He, Ar, Kr and Xe, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2) (2012) 553–561.
- [204] J. Klimes, D. R. Bowler, A. Michaelides, Van der Waals density functionals applied to solids, *Physical Review B* 83 (19) (2011) 195131.
- [205] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry* 27 (15) (2006) 1787–1799.
- [206] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data, *Physical Review Letters* 102 (7) (2009) 073005.
- [207] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio Jr, R. Car, M. Scheffler, Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions, *Physical Review Letters* 108 (23) (2012) 236402.

- [208] H. Kim, J.-M. Choi, W. A. Goddard III, Universal correction of density functional theory to include London dispersion (up to Lr, element 103), *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (3) (2012) 360–363.
- [209] G. Teobaldi, H. Ohnishi, K. Tanimura, A. L. Shluger, The effect of van der Waals interactions on the properties of intrinsic defects in graphite, *Carbon* 48 (14) (2010) 4145 – 4161.
- [210] P. L. Silvestrelli, A. Ambrosetti, S. Grubisi, F. Ancilotto, Adsorption of rare-gas atoms on Cu(111) and Pb(111) surfaces by van der Waals corrected density functional theory, *Physical Review B* 85 (2012) 165405.
- [211] G.-X. Zhang, A. Tkatchenko, J. Paier, H. Appel, M. Scheffler, Van der Waals interactions in ionic and semiconductor solids, *Physical Review Letters* 107 (24) (2011) 245501.
- [212] L. Pouchoukii, B. Amadon, S. Biermann, A. Georges, Self-consistency over the charge density in dynamical mean-field theory : A linear muffin-tin implementation and some physical implications, *Physical Review B* 76 (23) (2007) 235101.
- [213] P. W. Anderson, Localized magnetic states in metals, *Physical Review* 124 (1) (1961) 41.
- [214] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* 13 (12) (1976) 5188–5192.
- [215] P. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B* 50 (24) (1994) 17953.
- [216] S. Dudarev, M. Castell, G. Botton, S. Savrasov, C. Muggelberg, G. Briggs, A. Sutton, D. Goddard, Understanding STM images and EELS spectra of oxides with strongly correlated electrons : a comparison of nickel and uranium oxides, *Micron* 31 (4) (2000) 363–372.
- [217] J. C. Boettger, A. K. Ray, All-electron LCGTO calculations for uranium dioxide, *International Journal of Quantum Chemistry* 80 (4-5) (2000) 824–830.
- [218] X.-D. Wen, R. L. Martin, L. E. Roy, G. E. Scuseria, S. P. Rudin, E. R. Batista, T. M. McCleskey, B. L. Scott, E. Bauer, J. J. Joyce, et al., Effect of spin-orbit coupling on the actinide dioxides AnO_2 ($An = Th, Pa, U, Np, Pu, \text{ and } Am$) : A screened hybrid density functional study, *The Journal of Chemical Physics* 137 (15) (2012) 154707.
- [219] M. Schindler, F. Hawthorne, M. Freund, P. Burns, XPS spectra of uranyl minerals and synthetic uranyl compounds. I : The U 4f spectrum, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (9) (2009) 2471–2487.

- [220] B. Santos, H. Nesbitt, J. Noel, D. Shoesmith, X-ray photoelectron spectroscopy study of anodically oxidized SIMFUEL surfaces, *Electrochimica acta* 49 (11) (2004) 1863–1873.
- [221] B. Santos, J. Noël, D. Shoesmith, The influence of silicate on the development of acidity in corrosion product deposits on SIMFUEL (UO₂), *Corrosion science* 48 (11) (2006) 3852–3868.
- [222] P. Söderlind, O. Eriksson, J. Wills, A. Boring, Elastic constants of cubic f-electron elements : Theory, *Physical Review B* 48 (13) (1993) 9306.
- [223] S. E. Taylor, F. Bruneval, Understanding and correcting the spurious interactions in charged supercells, *Physical Review B* 84 (2011) 075155.
- [224] M. Leslie, N. J. Gillan, The energy and elastic dipole tensor of defects in ionic crystals calculated by the supercell method, *Journal of Physics C* 18 (1985) 973.
- [225] S. Lany, A. Zunger, Accurate prediction of defect properties in density functional supercell calculations, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 17 (2009) 084002.
- [226] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *The Journal of chemical physics* 113 (22) (2000) 9978–9985.
- [227] E. Weinan, W. Ren, E. Vanden-Eijnden, String method for the study of rare events, *Physical Review B* 66 (5) (2002) 052301.
- [228] E. Weinan, W. Ren, E. Vanden-Eijnden, Simplified and improved string method for computing the minimum energy paths in barrier-crossing events, *The Journal of Chemical Physics* 126 (16) (2007) 164103.
- [229] B. Dorado, M. Freyss, B. Amadon, M. Bertolus, G. Jomard, P. Garcia, Advances in first-principles modelling of point defects in UO₂ : f electron correlations and the issue of local energy minima, *Journal of Physics : Condensed Matter* 25 (33) (2013) 333201.
- [230] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B* 59 (3) (1999) 1758.
- [231] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators, *Physical Review B* 52 (1995) R5467–R5470.

- [232] S. L. Dudarev, D. N. Manh, A. P. Sutton, Effect of Mott-Hubbard correlations on the electronic structure and structural stability of uranium dioxide, *Philosophical Magazine Part B* 75 (5) (1997) 613–628.
- [233] A. Kotani, T. Yamazaki, Systematic analysis of core photoemission spectra for actinide di-oxides and rare-earth sesqui-oxides, *Progress of Theoretical Physics Supplement* 108 (1992) 117–131.
- [234] R. Laskowski, G. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, Magnetic structure and electric-field gradients of uranium dioxide : An *ab initio* study, *Physical Review B* 69 (14) (2004) 140408.
- [235] P. Larson, W. R. Lambrecht, A. Chantis, M. van Schilfgaarde, Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+*U* approach : Importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry, *Physical Review B* 75 (4) (2007) 045114.
- [236] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. Martin, Assessment of metageneralized gradient approximation and screened Coulomb hybrid density functionals on bulk actinide oxides, *Physical Review B* 73 (4) (2006) 045104.
- [237] Y. Yun, H. Kim, H. Lim, K. Park, Electronic structure of UO_2 from the density functional theory with on-site Coulomb repulsion, *Journal of the Korean Physical Society* 50 (5) (2007) 1285–1289.
- [238] J. Wiktor, G. Jomard, M. Torrent, M. Bertolus, Electronic structure investigation of energetics and positron lifetimes of fully relaxed monovacancies with various charge states in 3C-SiC and 6H-SiC, *Physical Review B* 87 (2013) 235207.
- [239] E. Vathonne, J. Wiktor, M. Freyss, G. Jomard, M. Bertolus, DFT+*U* investigation of charged point defects and clusters in UO_2 , *Journal of Physics : Condensed Matter* 26 (32) (2014) 325501.
- [240] S. Na-Phattalung, M. F. Smith, K. Kim, M.-H. Du, S.-H. Wei, S. B. Zhang, S. Limpijumnong, First-principles study of native defects in anatase TiO_2 , *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125205.
- [241] M. Hong, S. R. Phillpot, C.-W. Lee, P. Nerikar, B. P. Uberuaga, C. R. Stanek, S. B. Sinnott, Solubility and clustering of ruthenium fission products in uranium dioxide as determined by density functional theory, *Physical Review B* 85 (14) (2012) 144110.

- [242] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman, Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system, *Journal of Nuclear Materials* 304 (2–3) (2002) 161, ISSN 0022-3115.
- [243] M. Pukari, P. Olsson, N. Sandberg, He, Kr and Xe diffusion in ZrN – An atomic scale study, *Journal of Nuclear Materials* 438 (1–3) (2013) 7.
- [244] D. Andersson, T. Watanabe, C. Deo, B. Uberuaga, Role of di-interstitial clusters in oxygen transport in UO_{2+x} from first principles, *Physical Review B* 80 (6) (2009) 060101.
- [245] E. Pizzi, Influence de la pression partielle d'oxygene sur les concentrations en défauts et sur la diffusion de l'oxygene dans l' UO_{2+x} , Thèse de Doctorat (2013) .
- [246] F. Gupta, A. Pasturel, G. Brillant, Diffusion of oxygen in uranium dioxide : A first-principles investigation, *Physical Review B* 81 (1) (2010) 014110.
- [247] J.-P. Crocombette, First-principles study with charge effects of the incorporation of iodine in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials* 429 (1–3) (2012) 70 – 77.
- [248] P. Martin, E. Vathonne, G. Carlot, R. Delorme, C. Sabathier, M. Freyss, P. Garcia, M. Bertolus, P. Glatzel, Behavior of fission gases in nuclear fuel : XAS characterization of Kr in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials*, To be published .
- [249] J. Wiktor, M.-F. Barthe, G. Jomard, M. Torrent, M. Freyss, M. Bertolus, Coupled experimental and DFT+ U investigation of positron lifetimes in UO_2 , *Physical Review B* 90 (18) (2014) 184101.
- [250] R. Bès, P. Martin, E. Vathonne, R. Delorme, C. Sabathier, M. Freyss, M. Bertolus, P. Glatzel, Experimental evidence of Xe incorporation in Schottky defects in UO_2 , *Appl. Phys. Lett.*, To be published .
- [251] O. Bunau, Y. Joly, Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21 (34) (2009) 345501.
- [252] H. Mehrer, *Diffusion in solids : fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, vol. 155, Springer, 2007.
- [253] A. Lidiard, CXXXIII. Impurity diffusion in crystals (mainly ionic crystals with the sodium chloride structure), *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 46 (382) (1955) 1218–1237.
- [254] A. Lidiard, The influence of solutes on self-diffusion in metals, *Philosophical Magazine* 5 (59) (1960) 1171–1180.

- [255] J. R. Manning, Correlation factors for impurity diffusion. bcc, diamond, and fcc structures, *Physical Review* 136 (6A) (1964) A1758.
- [256] K. Nogita, K. Une, Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated UO₂ fuels, *Journal of Nuclear Science and Technology* 30 (9) (1993) 900–910.
- [257] H. Blank, S. Amelinckx, *Zeitschrift Fur Metallkunde* (1964) 55 (460).
- [258] A. Whapham, M. Makin, The nature of fission fragment tracks in uranium dioxide, *Philosophical Magazine* 7 (81) (1962) 1441–1455.
- [259] H. Reiss, The kinetics of phase transitions in binary systems, *Journal of Chemical Physics* 18 (1950) 840–848.
- [260] R. Skorek, Etude par dynamique d'amas de l'influence des défauts d'irradiation sur la migration des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium, Thèse de Doctorat (2013) .
- [261] L. Noirot, A method to calculate equilibrium concentrations of gas and defects in the vicinity of an over-pressured bubble in UO₂, *Journal of Nuclear Materials* 447 (1) (2014) 166–178.
- [262] K. Moore, G. van der Laan, Nature of the 5f states in actinide metals, *Reviews of Modern Physics* 81 (1) (2009) 235.
- [263] W. Watkins, Théorie de la fonctionnelle de la densité et liaisons non covalentes, Rapport de stage de Master 1 de chimie (2014) .
- [264] J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner, S. Grimme, A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications, *Journal of Physics : Condensed Matter* 24 (42) (2012) 424206.
- [265] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions, *Reviews of Modern Physics* 68 (1) (1996) 13.
- [266] F. Nilsson, R. Sakuma, F. Aryasetiawan, *Ab initio* calculations of the Hubbard U for the early lanthanides using the constrained random-phase approximation, *Physical Review B* 88 (12) (2013) 125123.
- [267] U. Benedict, Study of actinide metals and actinide compounds under high pressures, *Journal of the Less Common Metals* 100 (1984) 153–170.

- [268] U. Benedict, W. Holzapfel, High pressure studies : structural aspects, Handbook on the physics and chemistry of rare-earths 17 (1993) 245–300.
- [269] S. Biermann, F. Aryasetiawan, A. Georges, First-principles approach to the electronic structure of strongly correlated systems : combining the GW approximation and dynamical mean-field theory, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 086402.
- [270] G. E. Moore, Lithography and the future of Moore's law, in : SPIE's 1995 Symposium on Microlithography, International Society for Optics and Photonics, 2–17, 1995.

Étude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO_2 : comportement des défauts ponctuels et gaz de fission

Le dioxyde d'uranium (UO_2) est le combustible nucléaire le plus largement répandu dans le monde pour alimenter les centrales nucléaires et plus particulièrement les réacteurs à eau pressurisée (REP). En réacteur, la fission des atomes d'uranium crée des produits de fission et des défauts ponctuels dans le matériau combustible. La compréhension de l'évolution de ces dégâts d'irradiation nécessite une approche de modélisation multi-échelle, de l'échelle de la pastille combustible à l'échelle atomique. Nous avons utilisé une méthode de calcul de structure électronique, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour modéliser les dégâts d'irradiation dans UO_2 à l'échelle atomique. Un terme d'interaction Coulombienne de type Hubbard est ajouté au formalisme de la DFT standard pour prendre en compte les fortes corrélations des électrons $5f$ dans l' UO_2 . Cette méthode a été utilisée pour étudier les défauts ponctuels dans différents états de charge ainsi que l'incorporation et la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium. Cette étude nous a permis d'obtenir des données clés pour les modèles aux échelles supérieures mais aussi pour interpréter des résultats expérimentaux. En parallèle de cette étude, trois pistes d'amélioration de l'état de l'art des calculs pour la description de l' UO_2 ont été explorées : la prise en compte du couplage spin-orbite négligé dans les calculs actuels de défauts ponctuels, l'application de fonctionnelles permettant la prise en compte des interactions non locales telles que les interactions de van der Waals importantes pour les gaz rares et l'utilisation de la théorie de champ dynamique moyen (Dynamical Mean Field Theory) combinée à la DFT afin de prendre en compte les corrélations dynamiques des électrons $5f$.

Mots-clés : calcul de structure électronique, dioxyde d'uranium, défauts ponctuels, produits de fission.

Study by electronic structure calculations of the radiation damage in the UO_2 nuclear fuel : behaviour of the point defects and fission gases

Uranium dioxide (UO_2) is worldwide the most widely used fuel in nuclear plants in the world and in particular in pressurized water reactors (PWR). In-pile the fission of uranium nuclei creates fission products and point defects in the fuel. The understanding of the evolution of these radiation damages requires a multi-scale modelling approach of the nuclear fuel, from the scale of the pellet to the atomic scale. We used an electronic structure calculation method based on the density functional theory (DFT) to model radiation damage in UO_2 at the atomic scale. A Hubbard-type Coulomb interaction term is added to the standard DFT formalism to take into account the strong correlations of the $5f$ electrons in UO_2 . This method is used to study point defects with various charge states and the incorporation and diffusion of krypton in uranium dioxide. This study allowed us to obtain essential data for higher scale models but also to interpret experimental results. In parallel of this study, three ways to improve the state of the art of electronic structure calculations of UO_2 have been explored : the consideration of the spin-orbit coupling neglected in current point defect calculations, the application of functionals allowing one to take into account the non-local interactions such as van der Waals interactions important for rare gases and the use of the Dynamical Mean Field Theory combined to the DFT method in order to take into account the dynamical effects in the $5f$ electron correlations.

Keywords : electronic structure calculations, uranium dioxide, point defects, fission products.
